

SÉRIE A, n° 1704

N° D'ORDRE :

2570

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jean CHÉDIN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES PAR L'EFFET RAMAN SUR LES MÉLANGES SULFONITRIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Mars 1937 devant la Commission d'examen

18 MAR 1937

MM. URBAIN	<i>Président.</i>
FABRY	} <i>Examineurs.</i>
PASCAL	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

THE PAPER

SÉRIE A, n° 1704

N° D'ORDRE :

2570

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jean CHÉDIN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES PAR L'EFFET RAMAN SUR LES MÉLANGES SULFONITRIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le : Mars 1937 devant la Commission d'examen

18 MAR 1937

MM. URBAIN..... *Président.*

FABRY..... } *Examineurs.*

PASCAL..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires	{	H. LEBESGUE.	GUILLET.	JANET.
		A. FERNBACH.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
		A. LEDUC.	FREUNDLER.	MARCHIS.
		Émile PICARD.	AUGER.	VESSIOT.
		Rémy PERRIER.	BLAISE.	PORTIER.
		Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T	Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.	ROBERT-LÉVY.....	Physiologie comparée.
Émile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
H. ABRAHAM.....	T	Physique.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	T	Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.
L. LAPICQUE.....	T	Physiologie générale.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY....	T	Enseignement de Physique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ....	T	Zoologie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND ..	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
M. GUICHARD.....		Chimie minérale.	P. JOB.....	Chimie générale.
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
P. WINTREBERT..	T	Anatomie et histologie comparées.	PRENANT.....	Zoologie.
L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
O. DUBOSQ.....	T	Biologie maritime.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	COMBES.....	Botanique (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
A. MICHEL-LÉVY..	T	Pétrographie.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides.
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
Eugène BLOCH....	T	Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
G. BRUHAT.....		Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
E. DARMOIS.....		Enseignement de Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE.....	T	Physique Générale et Radioactivité.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DUFOUR.....	T	Physique. (P. C. B.).	CROZE.....	Recherches physiques.
L. DUNOYER.....		Optique appliquée.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
A. GUILLIERMOND.	T	Botanique.	LANQUINE.....	Géologie.
			VALIRON ..	Mathématiques générales.
			BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
			MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
			F. PERRIN.....	Théories physiques.
			VAVON.....	Chimie organique.
			G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MONSIEUR CH. FABRY
Membre de l'Institut

*Qui a suivi ces travaux
comme hommage de profonde gratitude.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR L'INGÉNIEUR GÉNÉRAL DESMAROUX
Directeur du Laboratoire Central des Poudres

Hommage de respectueuse reconnaissance.

RECHERCHES PAR L'EFFET RAMAN SUR LES MÉLANGES SULFONITRIQUES

par JEAN CHÉDIN

INTRODUCTION

Les mélanges nitrants et tout particulièrement les mélanges sulfonitriques (SO^4H^2 , NO^3H , H^2O) ont été, à cause de leur importance à la fois industrielle et scientifique, l'objet d'un très grand nombre d'études. La détermination de leur constitution chimique, des espèces moléculaires, se heurte aux sérieuses difficultés que présente l'étude des électrolytes. On a surtout employé jusqu'à ces dernières années des méthodes purement physiques dont le principe est de suivre la variation d'une propriété physique des mélanges en fonction des concentrations.

C'est ainsi qu'ont été tracés par divers chercheurs les diagrammes représentant les propriétés suivantes :

Viscosité, tension de vapeur, densités, points de congélation, chaleur de dilution, etc.

Ces recherches ont apporté des renseignements précieux sur la constitution de ces mélanges ; néanmoins la transformation des observations expérimentales en hypothèses de constitution est singulièrement difficile, la contradiction des résultats en témoigne. Nous pouvons appeler ces méthodes, des *méthodes indirectes*.

L'effet Raman procède tout autrement. Sur un cliché pho-

tographique un petit nombre de raies caractérisent, l'une telle molécule, l'autre tel radical, l'autre tel ion... du mélange étudié. Il subsiste évidemment des difficultés dans l'attribution des diverses raies aux différentes espèces chimiques; mais ce travail étant supposé fait, le simple examen des clichés permet de voir *directement* quels ions, quelles molécules, quels radicaux contiennent un mélange quelconque.

Bien mieux, les intensités d'émission de ces raies (expérimentalement les mesures de noircissement des plaques) sont liées très simplement (tout au moins dans les cas simples) aux concentrations des particules qui les émettent.

Enfin les caractéristiques des raies : position, dépolarisation..., permettent d'aborder la question de la structure des particules émettrices. Ce problème de structure moléculaire est de beaucoup le plus difficile et le plus long.

Ces quelques lignes indiquent le plan qu'a suivi tout naturellement notre étude.

Dans une première partie, nous avons cherché à identifier les formes chimiques présentes dans les sulfonitriques par la position des raies spectrales qu'elles émettent. Cette première partie constitue l'*étude qualitative*, mesure et attributions des fréquences propres des mélanges.

La seconde partie est consacrée à l'étude des concentrations des formes chimiques précédemment identifiées dans la série des mélanges. La méthode est ici celle de la spectrophotométrie photographique appliquée à l'effet Raman. Elle a été appliquée aux mélanges sulfonitriques et aux mélanges NO^3H , H^2O . Nous avons donc dressé quantitativement l'inventaire des formes que prend l'acide nitrique dans les mélanges sulfonitriques.

A ces deux parties principales sont jointes des mesures de dépolarisation.

Par ailleurs, divers auteurs ont étudié la variation des propriétés nitrantes des mélanges sulfonitriques en fonction de leurs concentrations en NO^3H , SO^4H^2 et H^2O . La surface de

nitration de la cellulose par ces mélanges est bien connue. Il nous a donc été facile de comparer les propriétés nitrantes des mélanges à leur constitution chimique. Un chapitre est consacré à cet objet. Le but essentiel de ce travail était, en effet, d'apporter une contribution à nos connaissances sur l'important phénomène de la nitration.

Avant l'exposé de notre propre étude nous donnerons un résumé des travaux antérieurs consacrés aux sulfonitriques, un bref exposé des principes et de la technique de l'effet Raman, enfin une description de notre dispositif expérimental et de la purification des produits utilisés.

Je suis heureux de présenter à M. le Professeur Charles Fabry l'expression de ma gratitude pour l'intérêt avec lequel il a suivi ces recherches et les nombreux conseils qu'il n'a cessé de me donner.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire Central des Poudres. Je tiens à remercier tout particulièrement M. l'Ingénieur Général Desmaroux, Directeur du Laboratoire Central, qui m'a fait profiter de toute son expérience sur le problème de la nitration. Il m'a donné abondamment suggestions et critiques ainsi que de précieux encouragements.

M. l'Ingénieur en Chef Demougin m'a beaucoup aidé au cours de mon travail par de nombreuses discussions et de judicieuses critiques. Je le prie de vouloir bien trouver ici l'expression de mes remerciements.

Je remercie mes camarades Dalmon et Marchand, ainsi que Mme Cieutat, pour l'aide que j'ai trouvée auprès d'eux.

PRÉLIMINAIRES

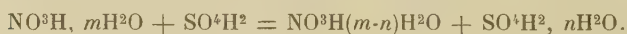
I. — Analyse des travaux antérieurs.

Sapojenikow (1) a contribué tout particulièrement à éclaircir la nature des mélanges SO^4H^2 , NO^3H , H^2O . Il a étudié la tension et la composition de la vapeur pour un grand nombre de mélanges.

Ses résultats peuvent se résumer ainsi :

a) En l'absence d'acide sulfurique, H^2O et NO^3H s'unissent sous forme d'hydrates fixes, dont les tensions de vapeurs nitriques sont nulles. L'addition d'eau à de l'acide nitrique anhydre produit donc une chute rapide de la tension de vapeur nitrique.

b) En milieu sulfurique (jusqu'à environ 40 o/o SO^4H^2), il se produit un processus réversible :



L'addition de SO^4H^2 à un acide nitrique aqueux détruit graduellement les hydrates de NO^3H et tend à libérer la molécule NO^3H , il en résulte une croissance de la tension de vapeur.

c) En présence d'une quantité croissante de SO^4H^2 , l'acide nitrique d'abord libéré se déshydrate de plus en plus. Il se forme l'anhydride N^2O^5 libre ou combiné à SO^4H^2 .

Sapojenikow constate enfin que de tous les mélanges à concentration constante en acide nitrique, c'est le mélange qui contient SO^4H^2 et H^2O en proportions équimoléculaires qui présente le maximum de tension de vapeur en acide nitrique. Dans la vapeur des mélanges à concentration supé-

rieure en SO^4H^2 , se révèle la présence de vapeurs d'anhydride N^2O^5 .

L'examen des poids spécifiques des mélanges en fonction des concentrations le conduit aux mêmes résultats.

Les travaux de Sapojenikow s'échelonnent entre 1900 et 1910. Plus récemment Pascal et ses collaborateurs ont apporté une contribution importante à l'étude de cette question.

Pascal et Garnier (2) ont étudié les chaleurs spécifiques, les densités et la surface d'ébullition; Pascal, Garnier et Labourrassé (3) ont étudié l'attaque des métaux par les mélanges sulfonitriques.

Mac David (4) a mesuré les chaleurs de dilution par l'eau de divers mélanges.

Berl et Samtleben (5), Carpentier et Babor (6) ont mesuré les points d'ébullition et les tensions de vapeur des binaires NO^3H , SO^4H^2 , et des ternaires SO^4H^2 , NO^3H , H^2O .

Ces travaux dont l'importance pratique est évidente, n'apportent pas d'éclaircissement sur la structure chimique des mélanges.

En 1920, Holmes (7) à la suite de mesures du point de fusion des mélanges anhydres d'acide sulfurique et d'acide nitrique conclut à l'existence possible d'un composé de formule $5 \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{NO}^3\text{H}$.

Le mélange ayant cette composition est en effet celui qui correspond au maximum de la courbe des points de fusion. Déjà en 1905, Sapojenikow (1) avait trouvé que ce même mélange est celui qui possède la densité maximum.

Carpentier et Lehrman en 1925, (8), reprennent la question des points de fusion. D'après l'examen de leurs diagrammes, ils concluent à l'existence d'un composé qui répond à la formule :

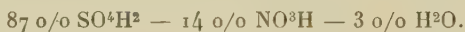


Rhodes et Hodge (9) publient en 1929 un important tra-

vail sur les viscosités des mélanges ternaires. Ils trouvent un maximum dans la courbe des viscosités, pour le mélange où l'acide sulfurique (évalué en SO^3) et l'acide nitrique (évalué en N^2O^5) sont dans le rapport 10-1. Ils concluent en disant que « ce résultat peut être dû à la formation du composé $5 \text{SO}^4\text{H}^2$, NO^3H de Holmes, ou du composé 10SO^3 , N^2O^5 , $3 \text{H}^2\text{O}$ de Carpenter et Lehrman ».

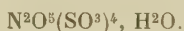
En 1931, Holmes (10) reprend en collaboration avec Hutchinson et Barton Zuber, la détermination des points de congélation des mélanges. A ces nouveaux résultats il joint ceux de ses travaux antérieurs (de 1920) et, ceux de Carpenter et Lehrman. De l'examen de cet ensemble, ces trois auteurs concluent :

« L'existence d'un composé chimique $5 \text{SO}^4\text{H}^2$, NO^3H , ou 10SO^3 , N^2O^5 , H^2O , n'est pas démontrée de façon satisfaisante. Le graphique indiquerait plutôt qu'il existe un composé correspondant à la composition :



« Cependant son existence ne serait fondée que sur l'examen du graphique. »

En 1932, Marvin Goster et J. O'Calaghab (11) publient un travail sur les points de congélation des mélanges d'oléum sulfurique et d'acide nitrique. Ils obtiennent des cristaux durs dont la composition est proche de la formule :



Tel est l'essentiel des travaux poursuivis sur les mélanges sulfonitriques par les méthodes ordinaires. Dans tous, les auteurs ont suivi la variation d'une propriété déterminée d'un mélange en fonction des concentrations. Ils ont ensuite cherché à déduire des diagrammes qu'ils obtenaient des indications sur les constituants réels des mélanges.

Nous allons maintenant passer en revue les travaux poursuivis par des méthodes physico-chimiques.

Absorption ultra-violette. — Alors que l'acide nitrique a

été étudié par plusieurs auteurs, il n'existe rien sur les mélanges sulfonitriques. Signalons seulement que Schaef-fer (12) constate que le spectre de l'acide nitrique en solution dans l'acide sulfurique à 85 o/o est identique à celui de l'acide anhydre. Plus généralement l'addition d'acide sulfurique à un acide nitrique aqueux déplace le spectre vers ceux des acides nitriques plus concentrés. Ces conclusions s'accordent bien avec celles de Sapojenikow.

Effet Raman. — L'acide nitrique est un des corps, dont l'effet Raman a été le plus étudié. Les travaux de Dadiou-Kolhrausch (13) faits à l'aide de l'effet Raman (de même que les travaux faits par l'absorption ultra-violette) conduisent à admettre l'existence de deux formes de l'acide nitrique, l'une ionique, qui prédomine dans les acides étendus, l'autre, d'ester nitrique $\text{NO}^2 - \text{OH}$, qui prédomine dans l'acide concentré, et qui existe à peu près seule dans l'acide anhydre.

Divers auteurs reprennent ces travaux et aboutissent à des résultats à peu près identiques.

Un très grand nombre de travaux ont été poursuivis par l'effet Raman sur les nitrates, l'acide sulfurique, les sulfates. Nous les analyserons plus loin.

Médard (14) a mesuré les fréquences propres des raies émises par les mélanges sulfonitriques sur un grand nombre de mélanges. Nous analyserons plus loin son travail.

II. — Appareillage.

Le spectrographe utilisé est l'appareil à deux prismes construit par la Société Générale d'Optique. Il donne sur les clichés la dispersion suivante :

14 $\text{\AA}$	par mm.	à 4 100 $\text{\AA}$
17 $\text{\AA}$	par mm.	à 4 260 $\text{\AA}$
22 $\text{\AA}$	par mm.	à 4 500 $\text{\AA}$
28 $\text{\AA}$	par mm.	à 4 750 $\text{\AA}$

La lumière excitatrice est émise par une lampe à vapeur de mercure Gallois (220 V. 2,5 ampères). Un condenseur en donne une focale assez fine dirigée le long de l'axe du tube Raman. Ce dernier, de dimensions variables adaptées à l'essai en cours est plongé dans une cuve pleine d'eau. La plupart des spectres ont été obtenus en utilisant la raie du mercure $4\,358\text{ \AA}$ comme raie excitatrice. Les raies $4\,046\text{ \AA}$ et $4\,078\text{ \AA}$ sont absorbées par une solution de nitrite de sodium. La lumière diffusée par le liquide contenu dans le tube est projetée sur la fente du spectrographe par une lentille de 20 cm. de distance focale. Afin de diminuer les temps de pose, on faisait retraverser les tubes d'expériences par la lumière qui en sortait (argenteure directement faite sur le tube, ou feuille mince d'aluminium appliquée contre lui). Toutefois cette réflexion n'a pas été utilisée pour les mesures quantitatives d'intensités et de dépolarisation des raies.

Nous avons exclusivement employé les plaques Fulgur de la Maison Guillemot, et récemment les « Fulgur spéciales pour effet Raman », qui nous ont donné satisfaction pour les mesures des intensités de noircissement.

Détermination des fréquences propres. — Le spectrographe est réglé et étalonné en longueurs d'onde, de simples mesures de distances faites sur les clichés à la machine à diviser permettent de remonter aux longueurs d'onde correspondantes. L'étalonnage a été fréquemment vérifié par comparaison avec les spectres d'arc au fer.

III. — Purification des produits.

Acide nitrique à 100 o/o. — Il est obtenu par distillation d'un mélange de deux parties d'acide sulfurique titrant environ 92 o/o et d'une partie d'acide nitrique à 97 o/o. La distillation se fait dans un appareil entièrement construit en pyrex (fig. 1). L'acide passe vers 30° sous 4 cm. de mercure ;

ses vapeurs traversent une colonne rectifiante de Christner qui produit une très bonne rectification. Il est reçu à la sortie du réfrigérant dans un ballon qui plonge dans un vase de Dewar contenant un mélange à -60° de chloroforme et de glace carbonique. Il se congèle aussitôt. L'acide obtenu est en général parfaitement incolore et titre entre 99,5 et 100 o/o,

Acide sulfurique. — C'est de l'acide sulfurique type « Congrès » qui est distillé dans un appareil en pyrex analogue au précédent. Une pompe à huile permet d'établir dans l'appareil une pression de régime inférieure à 1 mm. de mercure. Dans ces conditions le cœur de distillation passe vers 170° et titre environ 98,5 o/o de SO^4H^2 .

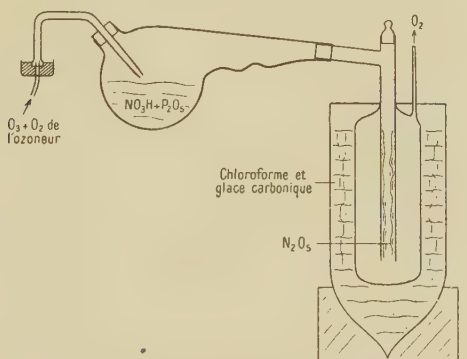


Fig. 2. — Préparation du N_2O_5 .

Anhydride nitrique. — Il est obtenu par déshydratation de l'acide nitrique à 99,5 o/o sur l'anhydride phosphorique.

On prépare le mélange suivant : environ $\frac{2}{3} \text{P}^2\text{O}^5 + \frac{1}{3} \text{NO}^3\text{H}$ (en poids). Ce mélange jaune et pâteux est placé dans une cornue en verre pyrex (fig. 2). Le col de cette cornue est raccordé par rodages au tube de condensation. En haut de la cornue un bouchon creux rodé communique avec un ozoneur de Berthelot par l'intermédiaire d'un raccord en verre et

d'une cloche à mercure. La distillation a lieu à la température ambiante dans le courant d'oxygène ozonisé qui sort de l'ozoneur. Les vapeurs sont condensées dans le tube en U plongé dans un Dewar rempli du mélange chloroforme et glace carbonique.

Les cristaux obtenus généralement jaunes et souillés d'acide nitrique sont mélangés avec P_2O_5 et à nouveau distillés dans l'ozone. La distillation a lieu dans un petit appareil annexe construit en pyrex. Les vapeurs passent sur P_2O_5 avant d'aller se condenser dans un tube en pyrex. On obtient ainsi des cristaux brillants et très durs qui adhèrent fortement à la paroi du tube. Dans la plupart des cas, on faisait une troisième distillation. Les solutions de N_2O_5 sont faites directement en introduisant le liquide dans le tube en U de condensation.

Oléums sulfuriques. — On introduit dans un ballon en pyrex de l'oléum commercial à 60 o/o de SO_3 libre très fortement coloré en noir. Le col du ballon est muni d'un rodage. On dispose à la suite un tube en pyrex coudé et également rodé. L'autre extrémité du tube est effilée et plonge dans de l'acide sulfurique très pur contenu dans un erlenmeyer. On distille lentement, les vapeurs de SO_3 barbotent et se dissolvent dans l'acide sulfurique. On obtient ainsi un oléum plus pur que le précédent, mais en général légèrement coloré et pouvant contenir de l'anhydride sulfureux SO_2 .

Cet oléum subit un traitement analogue à la différence près que les vapeurs de distillation sont condensées dans un ballon entouré de glace. Au cours de cette seconde opération SO_2 qui se condense bien en dessous de 0° est éliminé. On obtient ainsi dans le ballon de condensation une masse de cristaux blancs de SO_3 légèrement hydraté. Cette masse est mise au contact d'acide sulfurique très pur bidistillé dans lequel elle se dissout lentement.

Pendant ces opérations il faut avoir soin de préserver l'appareil des poussières ; de faibles traces d'impuretés suffisent

à colorer l'oléum et à le rendre inutilisable pour la spectrographie. Bien souvent il a fallu redistiller l'oléum quatre à cinq fois pour obtenir un produit incolore.

On obtient ainsi des oléums titrant jusqu'à 70 o/o de SO^3 libre, absolument incolores et qui ont donné des spectres Raman avec très peu de fond continu.

Solvants de N^2O^5 .

a) *Tétrachlorure de carbone*. — CCl^4 pur du commerce est mis au contact de mercure pendant une semaine; on agite fréquemment. Il est ensuite lavé à l'eau et séché sur P^2O^5 . On distille ensuite et le produit final est immédiatement utilisé.

b) *Chloroforme*. — On commence par l'agiter sur du carbonate de sodium, afin d'éliminer les traces d'alcool et d'acide chlorhydrique. Il est ensuite lavé longuement à l'eau distillée puis séché sur Cl^2Ca . On le distille enfin sur P^2O^5 .

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE ET ATTRIBUTIONS DES FRÉQUENCES PROPRES

CHAPITRE PREMIER

SPECTRES RAMAN DE L'ACIDE NITRIQUE AUX DIVERSES CONCENTRATIONS

L'acide nitrique, les nitrates, les nitrites organiques et minéraux, les dérivés nitrés ont fait l'objet de très nombreuses recherches par l'effet Raman. Dadiou et Kolhrausch (15) ont comparé les spectres de l'acide nitrique aux diverses concentrations à ceux des nitrates organiques et minéraux. Ils concluent que l'acide nitrique peut exister sous deux formes distinctes, selon sa concentration. Aux faibles concentrations, il est entièrement ionisé $(\text{NO}^3)^- + \text{H}^+$; à l'état anhydre il est à peu près entièrement sous la forme ester ou pseudo-acide $\text{NO}^2 - \text{OH}$, donc de structure analogue aux nitrates organiques : $\text{NO}^2 - \text{OR}$. L'acide aux concentrations moyennes est constitué par un mélange en équilibre des deux formes.

a) *Acide nitrique aux faibles concentrations, spectre Raman du groupe ionique $(\text{NO}^3)^-$.* — Les acides nitriques aqueux de concentration inférieure à 30 o/o (1) émettent un

(1) Toutes les concentrations, sauf indication spéciale, sont évaluées en grammes dans 100 g. de mélange.

spectre tout à fait différent de celui de l'acide anhydre, et absolument analogue aux spectres des solutions de nitrates dans l'eau. Ce spectre est celui de l'ion NO_3^- auquel on a attribué une structure plane : les 3 atomes O sont disposés aux sommets d'un triangle équilatéral, dont l'atome N occupe le centre. Un tel système doit avoir 4 fréquences propres de vibrations, dont 2 sont doublement dégénérées. De nombreux auteurs ont mesuré les spectres des acides nitriques dilués et des solutions de nitrate, citons :

Brunetti-Ollano (16), Ollano (18), Médard (19), Da Silveira (20), Bauer, Magat, Silveira (21), Ollano-Frongia (22), Médard et Petitpas (23), Grasman (24).

Nous avons réuni dans le tableau I un certain nombre de résultats concernant l'ion NO_3^- . On constate que les spectres présentent tous une raie intense qui oscille très peu autour de $1\,040\text{ cm}^{-1}$. Cette raie correspond aux contractions et dilatations symétriques du triangle. Elle est particulièrement caractéristique de l'ion NO_3^- . La fréquence $\Delta\nu = 726\text{ cm}^{-1}$ beaucoup plus faible est double dans certains nitrates. Enfin $\Delta\nu = 1\,390\text{ cm}^{-1}$ est une raie large, diffuse très faible, et qui également est double pour certains nitrates. Le tableau montre que 3 seulement des 4 raies annoncées ont été observées. La quatrième fréquence $\Delta\nu = 880\text{ cm}^{-1}$ est en effet reconnue par la théorie et par l'expérience connue interdite dans l'effet Raman.

Nous avons mesuré l'intensité d'émission de la raie $\Delta\nu = 1\,050\text{ cm}^{-1}$ pour toute une série d'acides nitriques dont les concentrations varient entre 5 o/o et 95 o/o. On en a déduit pour chaque concentration la quantité de NO_3H ionisé et par suite le coefficient de dissociation. L'exposé de ces mesures et les résultats sont donnés dans la seconde partie de ce travail.

b) *Acide nitrique concentré, fréquences propres du radical $\text{O}_2\text{N} - \text{O}$.* — A partir d'une concentration voisine de 30 o/o apparaissent dans les spectres d'acide nitrique, plu-

TABLEAU I
Spectres Raman de l'ion NO_3^-

Nitrate	Solvant	Concentration	Fréquences du groupe ionique NO_3^- en cm.^{-1}			Références
NO_3K	Eau		728	1 050	1 361	(23)
$(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$	Eau	15 mol./litre	$\overbrace{719-743}$	1 050	$\overbrace{1\ 352-1\ 444}$	(21)
$(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$	Eau	4 mol./litre	717-729	1 052	$\overbrace{1\ 338-1\ 423}$	(21)
$(\text{NO}_3)_3\text{Al}$	Eau		721	1 052	$\overbrace{1\ 312-1\ 414}$	(20)
NO_3K	HNO_3 à 100 o/o		728	1 053	1 339	(23)
NO_3Na	NH_3 liquide	4 mol./litre	719	1 039		(67)
$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}_2$	»			1 040		(67)
$(\text{NO}_3)_2\text{Zn}, 6\text{H}_2\text{O}$	»			1 039		(67)

sieurs raies nouvelles qui se renforcent lorsque croît la concentration ; dans le spectre de l'acide anhydre, ces raies subsistent seules, du moins en première approximation.

Dans le tableau II, on a rassemblé les résultats des mesures de fréquences propres, obtenus par divers auteurs sur l'acide nitrique absolu.

TABLEAU II

Spectre Raman de l'acide nitrique anhydre.

Auteur	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Dadiou-Kolhrausch	607	667	916	—	—	1 292	—	—	1 665 1 687	3 420
Angus-Leckie	608	679	924	1 064	1 126	1 297	1 407	1 516	1 611 1 699	—
Medard-Volkringer	613	675	923	1 048	1 103	1 295	—	1 537	1 679	—
Susz. Briner	606	668	921	1 041	—	1 297	—	1 538	1 665 1 683	—
J. Chédin	608	674	922	1 050	—	1 295	1 400	1 516	1 672	—

Ces résultats sont en bonne concordance, les différences ne portant que sur des raies faibles, non signalées par tous. L'attribution par Dadiou-Kolhrausch, de la forme ester ou pseudo-acide $\text{NO}^2 - \text{OH}$ à l'acide anhydre a été confirmée depuis par de nombreux travaux.

Dadiou-Jele-Kolhrausch (25) ont étudié les spectres de nombreux nitrates aliphatiques $\text{NO}^2 - \text{OR}$, de dérivés nitrés ($\text{R} - \text{NO}^2$, $\text{Ar} - \text{NO}^2$).

Ganesan et Thatte (26), Médard et Alquier (27) ont étudié les spectres de nitrates d'alkyles normaux depuis le terme en C^4 jusqu'au terme en C^7 .

A l'aide de ces travaux, à l'aide aussi de mesures de dépo-

larisations de raies Raman, et de mesures de moment dipolaire [Cabannes et Rousset (28)], la structure et le mode de vibration du radical NO^2 ont pu être précisés. Les 3 atomes N. O. O. sont situés aux sommets d'un triangle isocèle, on doit s'attendre d'après la théorie à 3 modes d'oscillations tous actifs dans l'effet Raman (fig. 3).

Les travaux que l'on vient de citer ont permis d'établir que les fréquences F et J de l'acide nitrique sont les fréquences ω_1 et ω_2 du radical $-\text{NO}^2$, A est peut-être la fréquence ω_3 de déformation. D'autre part, Kolhrausch a trouvé une fré-



Fig. 3. — Fréquences propres du radical NO_2

quence élevée J ($3\,400\text{ cm}^{-1}$) qu'il attribue au radical $-\text{OH}$, enfin B serait probablement la fréquence externe de vibration du groupe $-\text{NO}^2$ par rapport au groupe $-\text{OH}$.

c) *Présence de l'anhydride nitrique N_2O_5 dans l'acide nitrique anhydre et certains mélanges sulfonitriques.* — Nous avons rappelé l'essentiel des travaux qui ont été effectués sur l'acide nitrique et sur lesquels l'accord a été fait entre les auteurs. Toutefois, l'examen du tableau montre certaines fréquences (correspondant à des raies très faibles).

D ($\Delta\nu = 1\,050\text{ cm}^{-1}$), E ($\Delta\nu = 1\,120\text{ cm}^{-1}$), G ($\Delta\nu = 1\,400\text{ cm}^{-1}$) qui n'ont pas été reconnues par tous.

La fréquence $\Delta\nu = 1\,400\text{ cm}^{-1}$ est présente sur tous nos spectres d'acide nitrique à 100 o/o, la raie qui lui correspond y est particulièrement fine et très faible.

Angus et Leckie (29) la signalent également, mais sans l'interpréter.

Susz-Briner (30) signalent qu'ils l'ont constatée une seule fois sur un spectre d'acide nitrique à 100 o/o.

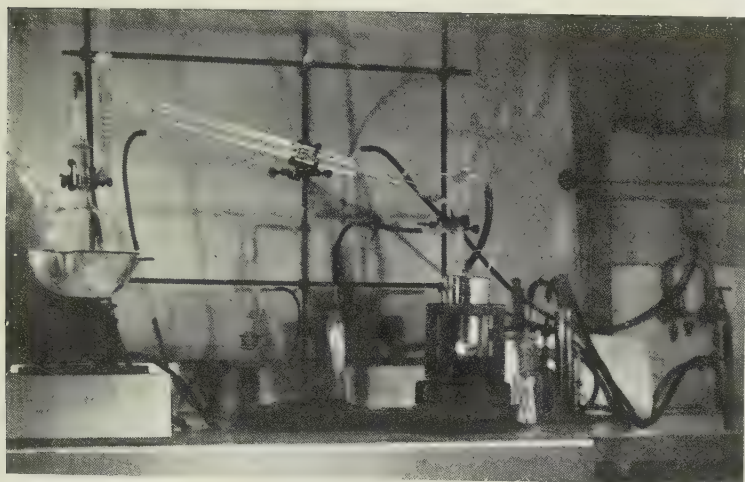
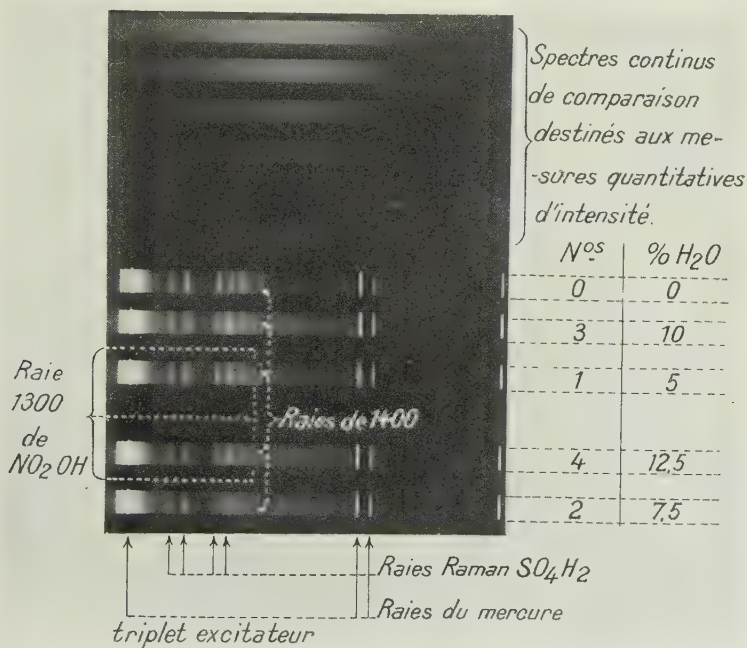


Fig. 1.

Fig. 4. — Spectres Raman des mélanges sulfonitriques à 10 o/o de NO³H.

Nous dirons tout de suite par anticipation que cette raie apparaît, parfois extrêmement intense, dans les spectres de nombreux mélanges sulfonitriques à faible teneur en eau (31). Médard (32) qui l'a constaté attribuait son origine à une association sulfonitrique; comme il la trouvait également dans les spectres d'acide nitrique anhydre, il avait admis que cet acide était souillé de traces d'acide sulfurique entraîné pendant la distillation de NO^3H . L'analyse de nos acides nitriques ne nous ayant jamais révélé la moindre trace d'acide sulfurique, nous avons été conduit à attribuer la fréquence $\Delta\nu = 1\,400\text{ cm.}^{-1}$, tant dans les spectres de NO^3H anhydre que dans ceux des mélanges sulfonitriques, à l'anhydrique nitrique N^2O^5 . A la présence de ce même corps nous attribuons également la fréquence D ($\Delta\nu = 1\,050\text{ cm.}^{-1}$).

La justification de cette hypothèse, fondamentale, quant à la constitution des mélanges sulfonitriques, fera l'objet du chapitre suivant.

Dans le spectre de l'acide nitrique à 100 o/o, les raies $1\,050\text{ cm.}^{-1}$ et $1\,400\text{ cm.}^{-1}$ sont très faibles; l'ordre de grandeur de la quantité présente de N^2O^5 peut être évalué à 1 o/o. Nous verrons plus loin que la raie $1\,400\text{ cm.}^{-1}$ est fortement polarisée; aussi par suite de l'effet d'analyseurs, que jouent les prismes des spectrographes, il y a beaucoup moins de chances, lorsqu'elle est très faible, de l'observer, avec un spectrographe à 3 prismes qu'avec notre appareil à 2 prismes. C'est peut être la raison qui a empêché plusieurs auteurs de la découvrir dans leurs spectres d'acide nitrique anhydre.

Dès 1909, F. W. Kuster et S. Munch (33), étudiant la courbe des points de fusion de l'acide nitrique en fonction de la concentration, avaient remarqué que l'allure de la courbe dans le domaine des concentrations maxima semble indiquer une dissociation partielle de l'acide en $\text{N}^2\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$.

C'est bien ce que confirme l'effet Raman : l'acide nitrique anhydre est constitué par un mélange d'environ 99 o/o d'acide sous la forme $\text{NO}^2 - \text{OH}$ et de 1 o/o sous la forme de N^2O^5 .

CHAPITRE II

ÉTUDE PAR L'EFFET RAMAN DE L'ANHYDRIDE NITRIQUE N^2O^5 . — GÉNÉRALITÉS

C'est tout d'abord par l'examen des spectres de certains sulfonitriques que nous avons été amenés à penser que la fréquence $1\,400\text{ cm.}^{-1}$ devait être une des fréquences de l'anhydride nitrique. En effet (31) :

a) Les spectres d'une série de mélanges ternaires, tous à 10 o/o de NO^3H (fig. 4), montrèrent que, pour le mélange anhydre, aucune raie de l'acide nitrique n'apparaît. On ne voit que les raies de l'acide sulfurique et la raie fine et intense $\Delta\nu = 1\,400\text{ cm.}^{-1}$. Pour le mélange à 5 o/o d'eau (en poids $10\text{NO}^3\text{H}$, $85\text{SO}^4\text{H}^2$, $5\text{H}^2\text{O}$) la raie $1\,400$ est affaiblie, les raies nitriques apparaissent. Pour le mélange à 10 o/o d'eau, le phénomène est le même, mais plus accentué. Enfin, pour le mélange à 16 o/o environ d'eau, la raie $1\,400\text{ cm.}^{-1}$ a disparu ; les raies nitriques sont présentes et assez intenses.

b) Les spectres d'une série de mélanges, tous à 15 o/o de SO^4H^2 , présentent les caractères suivants. Le spectre du mélange anhydre : $85\text{NO}^3\text{H}$, $15\text{SO}^4\text{H}^2$ comporte les raies de l'acide nitrique $\text{NO}^2 - \text{OH}$, la raie $1\,400$, et les raies (faibles) de l'acide sulfurique. L'addition de 5 o/o d'eau fait disparaître la raie $1\,400$, sans nullement augmenter l'intensité des raies sulfuriques.

Or, s'il s'agissait dans ces mélanges d'une association sulfonitrique, par exemple du type de celle que décrivent Carpentier et Lehrman :



l'addition d'une quantité d'eau suffisante pour la détruire provoquerait l'apparition dans le mélange de 5 molécules de SO^4H^2 pour une seule d'acide nitrique. On assisterait alors à une augmentation très forte de l'intensité des raies sulfuriques et à une augmentation concomitante beaucoup plus faible de l'intensité des raies nitriques.

C'est le contraire que l'on constate. Dans le cas (a) l'addition d'eau provoque la disparition de la raie $1\,400\text{ cm.}^{-1}$ et la libération de molécules $\text{NO}^2 - \text{OH}$; dans le cas (b) (excès d'acide nitrique), les raies sulfuriques ne présentent nul renforcement par addition d'eau.

D'autre part, comme la raie $1\,400\text{ cm.}^{-1}$ existe sur tous nos spectres d'acide nitrique anhydre et que cet acide n'a jamais révélé de traces décelables d'acide sulfurique, la possibilité d'existence d'une association sulfonitrique dans cet acide et par suite dans les sulfonitriques se trouve exclue.

Dans ces conditions, il est naturel d'imaginer que le corps émetteur de cette raie Raman est N^2O^5 . C'est ce qui a été confirmé par la suite.

Spectres Raman des mélanges d'acide nitrique anhydre et d'anhydride phosphorique. — Les mélanges à 20 o/o en poids de P^2O^5 dans l'acide nitrique sont pâteux et troubles. Abandonnés dans l'obscurité pendant une journée ils redeviennent clairs et légèrement jaunes.

Ces mélanges étant la base de la préparation de N^2O^5 , on doit s'attendre à ce que leurs spectres présentent les raies de cet anhydride. Les mesures faites sur ces spectres ne sont pas très précises, car l'absorption du liquide excité est suffisante pour que les raies Raman soient faibles.

Les spectres montrent un renforcement considérable de la raie $1\,400\text{ cm.}^{-1}$ émise très faiblement comme on l'a vu par NO^3H anhydre seul. Pour le mélange le plus concentré en P^2O^5 (environ 20 o/o) elle paraît à l'œil du même ordre d'intensité que la forte raie voisine $1\,295\text{ cm.}^{-1}$ de l'acide nitrique. Deux autres raies, également présentes dans le

spectre de NO^3H à 100 o/o, suivent ce renforcement :
 $1\,040\text{ cm.}^{-1}$ et $1\,100\text{ cm.}^{-1}$.

Ainsi, comme on pouvait s'y attendre, l'acide nitrique est bien, en partie déshydraté dans ses solutions, avec P^2O^5 et les fréquences propres de l'anhydride N^2O^5 sont égales à :

$$\begin{aligned} 1\,040\text{ cm.}^{-1} \pm 5 &: \text{moyenne} \\ 1\,120\text{ cm.}^{-1} \pm 5 &: \text{faible} \\ 1\,401\text{ cm.}^{-1} \pm 3 &: \text{intense, fine.} \end{aligned}$$

Spectres Raman des mélanges d'acide nitrique anhydre et d'anhydride azotique. — Nous avons préparé les oléums nitriques à 10 o/o et 20 o/o environ de N^2O^5 , c'est-à-dire les solutions N^2O^5 : 10 g., NO^3H : 90 g. et N^2O^5 : 20 g., NO^3H : 80 g. Au moment de la préparation ces solutions étaient à peu près parfaitement incolores. Pendant la prise des spectres, le tube Raman était placé dans un Dewar contenant de l'alcool refroidi vers -15° . Les poses duraient 1 h. 30 avec une fente de 0 mm. 075. La lumière de l'arc était filtrée par une solution concentrée de nitrite de soude, arrêtant à peu près complètement la radiation $4\,046\text{ \AA}$ du mercure, et l'ultraviolet.

A la fin de la pose, les mélanges avaient légèrement jauni.

TABLEAU III

Fréquences Raman de N_2O_5 dans les oléums nitriques.

Auteurs	Susz. Briner	J. Chédin
NO^3H à 100 o/o . . .	1 041 —	1 048 (t. f.) 1 395 (t. f.)
Oléum nitrique à 8 o/o		
N_2O_5 . . .	1 050-1 399	1 045 1 392 (m.)
Oléum à 10 o/o N_2O_5 .	1 046-1 391	— —
Oléum à 15 o/o N_2O_5 .	— —	1 043 1 391
Oléum à 21 o/o N_2O_5 .	1 046-1 399	— —

Nous comparons dans le tableau III, nos résultats à ceux de Susz-Briner, qui ont également étudié les oléums nitri-

ques (30). Nos conclusions sont identiques aux leurs à la fréquence $1\,100\text{ cm.}^{-1}$ près, qu'ils ne signalent pas. Ils attribuent les raies $1\,398\text{ cm.}^{-1}$ et $1\,040\text{ cm.}^{-1}$ à la présence de l'anhydride N^2O^5 .

Spectres Raman de l'anhydride nitrique N^2O^5 , en solution dans des solvants organiques. — Un certain nombre de liquides organiques dissolvent N^2O^5 sans l'altérer. Citons : CCl_4 , CHCl_3 , CH_3NO_2 .

Nous avons choisi comme premier solvant, le tétrachlorure de carbone qui semble devoir être le plus inaltérable.

N^2O^5 fraîchement distillé dans l'ozone est dissous dans CCl_4 parfaitement purifié et sec. Avec ce solvant il est encore plus difficile d'obtenir des solutions incolores qu'avec l'acide nitrique. Pendant la pose, le tube Raman est maintenu aux environs de 0° dans un vase de Dewar. On ne peut abaisser beaucoup au-dessous la température sans faire apparaître des cristallisations dans le tube. Certains de ces mélanges jaunissaient fortement pendant la pose et ne donnaient aucune raie Raman.

La filtration de la lumière de l'arc était la même que dans l'étude des oléums nitriques.

Au cours d'une première série de mesures nous avons obtenu (34) les résultats suivants :

$$\Delta\nu_1 = 860\text{ cm.}^{-1}(f) ; \Delta\nu_2 = 1\,033\text{ cm.}^{-1}(f) ; \Delta\nu_3 = 1\,240\text{ cm.}^{-1}(m) \\ \Delta\nu_4 = 1\,335\text{ cm.}^{-1}(F).$$

Les chiffres indiqués sont les valeurs moyennes des mesures faites sur plusieurs clichés. Une seule fréquence est déterminée avec précision, $\Delta\nu = 1\,335\text{ cm.}^{-1}$, dont la raie est très fine et forte.

Nous avons repris la question en utilisant comme filtre de lumière le filtre proposé par Sanié, Lamy, Porenski (35) à base de rhodamine et de nitrobenzène dissous dans l'alcool. On diminue ainsi le fond continu et les raies situées au delà de 500 cm.^{-1} sont mieux dégagées. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

Fente 0 mm. 075

707 (t. f. douteuse),
860 (f.),
1 244 (m.),
1 335 (a. f.).

Sur nos plaques les fréquences les plus fortes sont :

1 331 — fine intense,
1 244 — moyenne.

Les solutions dans le chloroforme ont jauni plus vite. Les résultats correspondants sont identiques aux précédents, mais moins complets et moins précis.

Spectres Raman du cristal de N^2O^5 . — On vient de voir que N^2O^5 dissous dans NO^3H , SO^4H^2 , ... ne donne pas les mêmes raies Raman que lorsqu'il est dissous dans des solvants organiques tels que CCl^4 . — CHCl^3 . On doit en conclure qu'il existe une différence de structure de la molécule selon qu'elle est dans l'un ou l'autre type de solvants.

Il était intéressant de rechercher le spectre Raman de ce corps à l'état cristallin. Nous avons tenté plusieurs essais pour atteindre ce but. Les meilleurs résultats ont été obtenus en plaçant les cristaux dans le tube Raman sans aucun liquide d'interposition. Les cristaux étaient massés contre la face de sortie du tube Raman, celui-ci était plongé dans l'alcool refroidi contenu par un vase Dewar. Dans ces conditions la diffusion était très importante aussi importait-il de filtrer avec soin la lumière excitatrice. Pour cela avant de tomber sur la substance, la lumière traversait une première cuve contenant du nitrite de soude. On arrêtait ainsi les radiations ultraviolettes et violettes. Elle traversait ensuite une deuxième cuve contenant une solution aqueuse de « rhodamine 5 G extra ».

Nous avons observé deux raies sur le cliché :

$$\Delta\nu = 1\,051 \text{ cm.}^{-1} \text{ fine.}$$

$$\Delta\nu = 1\,400 \text{ cm.}^{-1} \text{ très fine.}$$

Sur un second cliché plus posé, nous avons retrouvé ces deux raies exactement aux mêmes positions. Une autre raie apparaît à 887 cm.^{-1} , mais elle provient vraisemblablement de l'alcool qui entoure le tube Raman. D'ailleurs la raie $\Delta\nu = 1456 \text{ cm.}^{-1}$ de l'alcool éthylique est également présente. Il semble que d'autres raies existent sur les clichés, mais beaucoup trop faibles pour qu'on puisse les retenir avec certitude.

Spectre Raman de N^2O^5 en solution dans l'oxychlorure de phosphore. — P. Walden (36) a conclu à la suite de mesures de cryoscopie que POCl^3 dissout N^2O^5 et que dans ces solutions N^2O^5 est à l'état monomoléculaire.

Nous avons pris des spectres de N^2O^5 en solution dans POCl^3 purifié par plusieurs distillations sur P^2O^5 . Les solutions sont légèrement jaunes. La lumière de l'arc à mercure est filtrée par une solution de nitrite de soude. Sur les clichés, outre les raies de POCl^3 , deux raies Raman de N^2O^5 sont présentes :

$$\Delta\nu = 1249 \text{ cm.}^{-1}$$

$$\Delta\nu = 1337 \text{ cm.}^{-1} \text{ fine, A. F.}$$

Discussion des résultats. — Les deux structures de N^2O^5 . — Divers auteurs ont étudié N^2O^5 gazeux ou en solution organique par l'absorption infra-rouge.

E. Warburg et C. Leithäuser (37) ont observé les bandes d'absorption :

microns : 2,82 ; 2,91 ; 3,39 ; 3,89 ; 4,29 ; 4,83 ; 5,81.

Plus récemment, F. Danniels (38) a constaté que les spectres infra-rouges de N^2O^5 gazeux et dissous dans CCl^4 sont identiques. Enfin en 1933, G. Hettner, Pohlman et H. I. Schumacher (39) ont observé dans le spectre du gaz deux nouvelles bandes d'absorption aux très grandes longueurs d'onde : $7 \mu 6$ et $11 \mu 3$. Ces deux bandes correspondent à des fréquences : $\Delta\nu = 1320 \text{ cm.}^{-1}$ et $\Delta\nu = 880 \text{ cm.}^{-1}$ qui sont en

bon accord avec celles que nous mesurons sur les spectres Raman de N^2O^5 dissous dans CCl^4 , CHCl^3 ou POCl^3 .

Nous concluons donc que la molécule N^2O^5 a la même structure, qu'elle soit prise à l'état gazeux ou à l'état dissous dans ces derniers solvants.

Cette structure est caractérisée par les fréquences Raman principales :

$$880 \text{ cm.}^{-1}, 1240 \text{ cm.}^{-1}, 1335 \text{ cm.}^{-1}.$$

Il n'en est plus de même quand N^2O^5 est à l'état cristallin, ou bien à l'état de solution dans l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou leurs mélanges. Dans ces cas le spectre Raman se compose de deux fréquences :

$$1050 \text{ cm.}^{-1} \text{ et } 1400 \text{ cm.}^{-1}.$$

N^2O^5 est sous une forme chimique différente de la précédente. Il peut se faire que ces deux types de structure ne diffèrent que par la polymérisation. En effet, dans POCl^3 , Walden a trouvé que N^2O^5 se dissolvait à l'état monomoléculaire. D'autre part, à l'état de gaz, il y a le minimum de probabilité d'association des molécules. On peut donc supposer que N^2O^5 gazeux ou dissous dans POCl^3 , CCl^4 , CHCl^3 est à l'état monomoléculaire.

D'autre part, Russ et Pokorny (40) en se basant sur la valeur élevée de la constante cryoscopique de N^2O^5 solide, ont conclu qu'à l'état cristallin N^2O^5 devait être fortement polymérisé. Il en résulterait que N^2O^5 en solution dans NO^3H , dans SO^4H^2 ou dans leurs mélanges, où l'on observe les mêmes spectres Raman qu'avec le cristal, serait également polymérisé.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ACIDE SULFURIQUE ET DES OLÉUMS SULFURIQUES

1° *Acide sulfurique*. — De nombreux auteurs ont étudié par l'effet Raman l'acide sulfurique.

Citons les travaux de :

Nisi (41), Taylor (42), Bell et Frederickson (43), Woodward (44), Médard (45), Bell et Jeppesen (46), Woodward et Horner (47), Briner, Susz et Hoeckstra (48).

Ces études ont montré des raies qui correspondent à la molécule SO^4H^2 non dissociée. L'intensité de ces raies croît avec la concentration et elles subsistent seules dans le spectre de l'acide à 100 o/o. D'autres raies au contraire se renforcent lorsque croît la dilution, ce sont des raies des ions : SOH^+- et SO^{2--} .

Woodward et Horner classent les fréquences observées sur les spectres d'acides à concentrations variables en quatre classes :

1) 381, 556, 910, 978, 1 121 cm^{-1} , attribuées à la molécule non dissociée.

2) 595, 899, 1 046 cm^{-1} , attribuées à l'ion SO^4H^- .

3) 452, 992 cm^{-1} , attribuées à l'ion SO^{2--} .

4) Enfin deux fréquences 417 cm^{-1} et 1 195 cm^{-1} présentes à toutes concentrations proviendraient, d'après ces auteurs, de groupements SO^2 dans lesquels le soufre est hexavalent.

Nous avons réuni dans le tableau IV les résultats obtenus par divers auteurs pour l'acide anhydre ; nous y ajoutons nos mesures.

TABLEAU IV

Auteur	Concentration	Fréquences en cm^{-1}
Taylor.	100 o/o	404-557-923- 1 133 1 326
Woodward	100 o/o	381-417-556-910-978-1 121-1 195- —
Médard	100 o/o	391-437-565-917-975-1 136- 1 373
Angus-Leckie . . .	100 o/o	385-434-564-916- 1 140- 1 364
J. Chedin	100 o/o	395-428-560-912- 1 130- 1 370

2° *Oléums sulfuriques*. — Nous avons été conduits à étudier les mélanges SO^4H^2 , SO^3 , avant d'arriver à ceux d'oléum sulfurique et d'acide nitrique. Il n'existait à peu près rien sur cette question. Cela tient sans doute en partie à la difficulté d'obtenir des oléums n'émettant pas de fond continu. G. N. Pai (49) a publié depuis un mémoire sur cette question. Ses résultats concordent en partie avec les

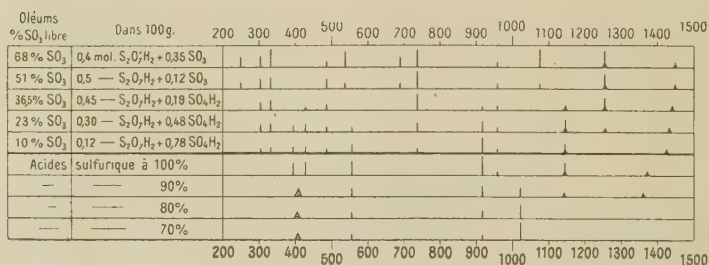


Fig. 5. — Spectres Raman d'acides et d'oléums sulfuriques.

nôtres, mais il trouve sur les spectres de tous ses oléums, les raies de la molécule SO^4H^2 , il semble donc qu'il ne soit pas allé jusqu'aux concentrations très élevées en SO^3 . On verra, en effet, qu'à ces concentrations, il n'existe plus de molécules SO^4H^2 dans les oléums.

Nous avons mesuré les spectres Raman d'oléums sulfuriques contenant depuis zéro jusqu'à 68 o/o de SO^3 libre (50),

ainsi que ceux d'acide sulfurique à 100 o/o, 90 o/o, 80 o/o et 70 o/o de SO^4H^2 . Les résultats de ces mesures sont groupés dans le tableau V. En outre, pour faciliter l'interprétation, les spectres ont été représentés sur une échelle linéaire de fréquence (fig. 5) L'intensité d'une raie est grossièrement représentée par la hauteur du segment rectiligne qui la représente. Suivant une convention fréquemment adoptée, nous avons distingué les raies larges et diffuses en épanouissant le pied de leurs segments représentatifs.

TABLEAU V

Oléums (o/o de SO_3 libre)					Acide sulfurique			
68	51	36	23	10	100 o/o	90 o/o	80 o/o	70 o/o
245 f	246 tf	—	—	—	—	—	—	—
295 tf	297 tf	300 tf	305	315 f	—	—	—	—
330 m	331 m	325 m	327	—	—	—	—	—
—	—	—	390 f	388 m	395 aF	—	—	—
—	—	—	427 f	427 m	430 aF	412	414	424
484 f	480 f	480 tf	—	—	—	—	—	—
536 m	535 f	525 tf	—	—	—	—	—	—
—	—	565 tf	565 f	562 m	560 aF	566	580	583
688 m	688 tf	—	—	—	—	—	—	—
737 m	740 aF	735 m	740 f	735 tf	—	—	—	—
—	—	904 f	915 m	915 aF	917 F	915	907	902
957 m	960 f	957 f	975 f	970 f	972 f	—	—	—
1 075 F	1 075 f	—	—	—	—	1 045	1 040	1 040
—	—	1 160 m	1 160	1 140	1 140	1 148	—	—
1 252 F	1 250 aF	1 250 aF	1 240	—	—	?	—	—
1 450 m	1 450 m	1 440 f	1 420	1 393	1 370	—	—	—

L'examen du tableau ou mieux de la figure n° 5 montre que :

a) Quand on dissout progressivement SO^3 dans l'acide sulfurique 100 o/o, les raies de la molécule SO^4H^2 s'affaiblissent. Les plus fortes subsistent encore dans le spectre de l'oléum à 36 o/o, elles ne figurent plus dans celui de l'oléum à 51 o/o de SO^3 libre.

b) Des raies nouvelles apparaissent et se renforcent, ce sont :

$$\Delta\nu = 300, 327, 480, 735; 960, 1\,250 \text{ cm.}^{-1}.$$

On doit donc admettre que SO^3 et SO^4H^2 se combinent pour donner lieu à une espèce chimique nouvelle. Le plus naturel est de supposer qu'il se forme de l'acide pyrosulfurique, et d'attribuer à la molécule $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ les fréquences propres précédentes. Remarquons que $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ ou SO^4H^2 , SO^3 correspond à un oléum contenant $\frac{80}{98+80}$, soit 45 o/o de SO^3 libre. En supposant que SO^3 ajouté se combine quantitativement avec la quantité équivalente de SO^4H^2 , l'oléum à 36,5 o/o contiendrait encore du SO^4H^2 libre; au contraire dans l'oléum à 51 o/o de SO^3 , il y aurait un excès de SO^3 non combiné en $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$. C'est bien ce que montrent les spectres, puisque l'oléum à 36 o/o émet encore les raies SO^4H^2 , tandis que le suivant (51 o/o) ne les émet plus.

c) En outre, dans le spectre de l'oléum à 51 o/o, de nouvelles raies apparaissent, qui se renforcent sur le spectre de l'oléum à 68 o/o. Ce sont :

$$\Delta\nu = 245, 535, 688, 1\,075 \text{ cm.}^{-1}.$$

Ce sont les raies émises par SO^3 en excès, qui n'a pu se combiner avec SO^4H^2 . D'ailleurs les raies de $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ présentent une diminution d'intensité quand on passe de l'oléum à 51 o/o à l'oléum à 68 o/o.

Dans la seconde colonne de la figure 5, nous avons inscrit le nombre théorique de molécules de $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$, SO^4H^2 ou SO^3 que contiennent 100 g. de chaque oléum en supposant que SO^3 et SO^4H^2 se combinent quantitativement, et que l'excès de SO^3 , s'il y en a, reste libre. On voit que les spectres concordent parfaitement avec cette hypothèse.

Enfin les fréquences 245, 535, 688, 1 075 cm.^{-1} , que nous avons attribuées plus haut à l'excès de SO^3 non combiné, sont en bon accord avec celles qu'a directement mesurées

Bhagavantam sur SO^3 liquide. Cet auteur a trouvé les fréquences Raman suivantes (51) :

Molécule S^2O^6 : 290, 370, 666, 697, 1 271, 1 489 cm^{-1} .

Molécules SO^3 : 535, 1 068 (intense et fine), 1 403 cm^{-1} (bande entièrement dépolarisée).

Nos fréquences 535 (fine) et 1 075 (intense et très fine) sont en excellent accord avec 535 et 1 068 cm^{-1} . La fréquence que nous mesurons à 688 cm^{-1} semble résulter des deux fréquences 666 et 697 cm^{-1} de S^2O^6 . Notre fréquence 246 cm^{-1} est encore en assez bon accord avec la fréquence 290 cm^{-1} de S^2O^6 ,

En définitive, nous faisons pour les oléums sulfuriques les attributions suivantes :

$\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$: $\Delta\nu$ 300, 327, 480, 735, 960, 1 250 cm^{-1} .

SO^3 — S^2O^6 : 245, 535, 688, 1 075 cm^{-1} .

Selon que l'oléum contient plus ou contient moins de 45 o/o de SO^3 libre, il est respectivement constitué soit par un mélange de $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ et de SO^3 ; soit par un mélange de $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ et de SO^4H^2 . En réalité, un oléum dit à « 45 o/o de SO^3 libre » ne contient donc pas de SO^3 libre, et un oléum dit à « (45 + α) o/o de SO^3 libre », ne contient que α o/o de SO^3 libre.

L'examen de la figure justifie les fréquences Raman que nous avons attribuées à SO^4H^2 (100 o/o).

Deux raies présentent des difficultés d'attribution. La première $\Delta\nu = 980 \text{ cm}^{-1}$, faible, est présente dans le spectre de SO^4H^2 à 100 o/o et dans tous ceux d'oléums. La seconde est une bande large, très diffuse, voisine de 1 400 cm^{-1} . De 1 450 cm^{-1} (oléum à 68 o/o), elle se déplace graduellement vers les faibles longueurs d'onde; elle est à 1 370 cm^{-1} pour SO^4H^2 à 100 o/o.

3° *Acide sulfurique dilué.* — Les deux raies 395 et 428 cm^{-1} séparées sur le spectre d'acide à 100 o/o forment une bande large dans le cas des acides dilués. Dès 90 o/o,

l'acide est partiellement ionisé, la raie SO^+H^- , $\Delta\nu = 1\,040\text{ cm}^{-1}$ est en effet présente. Cette raie devient la plus intense du spectre dès que l'on descend à la concentration de 80 o/o. Sur les spectres d'acide à 80 o/o nous ne distinguons que quatre fréquences Raman :

$$\Delta\nu = 414, 580, 907, 1\,040\text{ cm}^{-1}.$$

CHAPITRE IV

MÉLANGES D'OLÉUM SULFURIQUE ET D'ACIDE NITRIQUE

Nous avons vu que, dans les mélanges sulfonitriques ordinaires l'acide sulfurique et l'acide nitrique ne forment aucune combinaison. Dans les mélanges à faible teneur en eau l'acide nitrique est déshydraté et ces mélanges sont constitués par la coexistence en équilibre de :



Cependant on sait qu'il existe des associations sulfonitriques. Pictet et Karl (52) ont préparé par réaction de N^2O^5 et SO^3 gazeux, le composé $\text{N}^2\text{O}^5(\text{SO}^3)^4$.

Ils ont obtenu ce corps sous forme d'aiguilles blanches et dures fondant à 125° sans se décomposer. La stabilité du produit est telle qu'on peut même le distiller. Il passe à 219° à la pression atmosphérique.

Nous n'avons pas préparé ce corps, pensant que l'étude des mélanges d'oléums sulfuriques et de NO^3H , sans permettre de l'isoler serait capable de le caractériser spectralement, s'il existe dans ces mélanges.

Rappelons que l'effet Raman peut permettre de constater une association entre deux molécules de la façon suivante :

a) Apparition ou disparition, déplacement plus ou moins marqué, de certaines raies émises par la molécule à l'état libre.

En effet, sans nullement préjuger de la nature et du mécanisme de l'association, on conçoit que celle-ci puisse modifier

la symétrie de chacune des molécules. Telle fréquence interdite peut ainsi se montrer active ou inversement.

b) Modification de l'état de polarisation des raies venant toujours de la variation de symétrie de la molécule.

Nous avons étudié successivement les mélanges d'acide nitrique anhydre et d'oléums à 60 o/o, 35 o/o, 45 o/o de SO^3 , et aussi les mélanges d'anhydride nitrique N^2O^5 , et d'oléum à 35 o/o de SO^3 (53).

Rappelons que nous avons fixé comme fréquences propres de N^2O^5 en solution dans les mélanges sulfonitriques :

La raie A (qui oscille entre 1 040 et 1 050 cm^{-1}) raie d'intensité moyenne et la raie B (qui oscille entre 1 398 et 1 405 cm^{-1}) raie très fine et très intense.

Rappelons aussi que, parmi les fréquences propres de SO^3 , l'une est particulièrement caractéristique. Elle donne lieu à une raie très fine et très intense à environ 1 075 cm^{-1} .

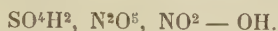
C'est tout particulièrement l'évolution de ces trois raies que nous suivrons dans les divers mélanges d'oléum sulfurique et d'acide nitrique.

I. — Mélanges d'acide nitrique et d'oléum à 60 O/O de SO^3 .

Nous avons étudié dix mélanges depuis l'oléum à 60 o/o de SO^3 pur, jusqu'à l'acide nitrique 100 o/o. Les concentrations (en poids) de l'acide nitrique et de l'oléum varient de 10 en 10. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans la figure 6.

Si l'on considère, dans l'ordre, les spectres 1, 2, 3, 4, on constate que dans les mélanges très riches en acide nitrique (90, 80, 70 o/o de NO^3H) l'oléum ajouté (10, 20, 30 o/o) déshydrate des quantités croissantes d'acide nitrique. L'intensité des raies A et B de N^2O^5 croît. L'oléum en s'hydratant se transforme partiellement en acide sulfurique, dont

les raies apparaissent dans le spectre 2 et se renforcent jusqu'au spectre 4. Dans ces mélanges on a donc en équilibre :



Les lettres α , β , γ indiquent respectivement les raies des molécules SO^4H^2 , $\text{NO}^2 - \text{OH}$, N^2O^5 .

Dans les spectres 5 et 6 (40 et 50 o/o d'oléum), on assiste à l'apparition des raies de la molécule $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ (raie δ) ⁽¹⁾. Mais, fait plus important dans le spectre 6 apparaît une raie

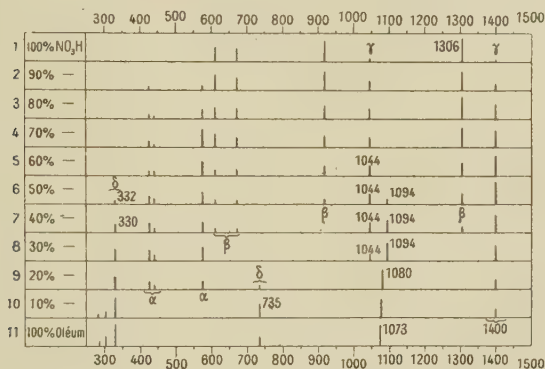


Fig. 6. — Spectres des mélanges : NO^3H + oléum sulfurique à 60 o/o de SO^3 .

nouvelle : $\Delta\nu = 1094 \text{ cm.}^{-1}$. Cette raie croît d'intensité dans la série des spectres 6, 7, 8 et reste absolument fixe à 1094 cm.^{-1} . Enfin le spectre 8 montre la disparition complète des raies nitriques : dans le mélange 30 NO^3H , 70 oléum à 60 o/o, l'acide nitrique est entièrement déshydraté.

Le spectre 9 montre un fait inattendu : la fréquence A ($\Delta\nu = 1045 \text{ cm.}^{-1}$) de N^2O^5 a disparu, la fréquence 1094 des trois derniers spectres se déplace à 1080 cm.^{-1} . Nous avons ici un mélange à 80 o/o d'oléum et nous reconnaissons en cette fréquence 1080 cm.^{-1} la fréquence caractéristique

⁽¹⁾ Pour ne pas compliquer la figure nous n'avons figuré que les fréquences les plus intenses.

de SO^3 (voir plus haut). Le spectre 10 présente les mêmes caractères que le précédent. L'intensité de la raie 1400 diminue, car il ne contient plus que 10 o/o d'acide nitrique et par suite $10 \times \frac{108}{126}$ o/o de N^2O^5 . Enfin dans le spectre 11, oléum pur, on retrouve la fréquence 1075 cm^{-1} de SO^3 .

Nous venons de décrire les spectres en allant de l'acide nitrique à l'oléum. Reprenons-les, en sens contraire, l'interprétation sera alors la suivante :

Dans les mélanges 10 et 9, il y a peu d'acide nitrique ; celui-ci est totalement déshydraté. Le N^2O^5 produit se trouve encore en présence d'un oléum sulfurique à titre élevé, il se combine avec SO^3 . L'association est caractérisée par la disparition de la fréquence A de N^2O^5 et le déplacement de 1075 à 1080 cm^{-1} de la raie de SO^3 .

Dans le mélange 8, il n'y a plus assez de SO^3 libre pour se combiner avec tout le N^2O^5 présent. Il y a alors co-existence de l'association et du N^2O^5 resté libre. Ce dernier redonne ses deux fréquences A et B. La raie du SO^3 lié à N^2O^5 se déplace fortement ; elle vient à 1094 cm^{-1} , où elle reste fixe dans les mélanges 8, 7 et 6.

L'association sulfonitrique existe jusque dans le mélange 6. Remarquons que sa raie caractéristique 1094 cm^{-1} disparaît avant la raie la plus forte de $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$. Celle-ci disparaît en effet dans le mélange 5. On en conclut que l'association n'existe qu'en solution dans un oléum sulfurique contenant des quantités appréciables d'acide pyrosulfurique. Au delà, N^2O^5 est entièrement libre.

Nous devons ajouter que le simple aspect physique des mélanges correspond parfaitement à ces observations. Les mélanges 9 et 10, respectivement à 80 et 90 o/o d'oléum se prenaient en masse à la fin de leur préparation. Ils étaient constitués par un enchevêtrement dur et compact de petites aiguilles blanches. Cette masse solide fondait vers 90°. C'est à cette température que le spectre en a été fait. Ces mélanges,

au contraire des sulfonitriques ordinaires, n'émettent aucune vapeur de SO^3 , ni de N^2O^5 , ni de NO^3H . Ils ne fument pas à l'air.

Par suite de leur forte viscosité, ces mélanges restent facilement en surfusion à la température ordinaire, une fois qu'ils ont été fondus. Un spectre fait à la température ordinaire sur un mélange surfondu n'a montré aucune modification.

II. — Mélanges d'acide nitrique et d'oléum à 35 0/0 de SO^3 .

Nous avons réuni dans la figure 7 analogue à la précédente des mesures concernant ces mélanges.

L'oléum à 35 0/0 ne contient pas de SO^3 libre, il est formé de SO^4H^2 et de $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$, et la raie $1\,070\text{ cm}^{-1}$ de SO^3 ne figure pas dans son spectre.

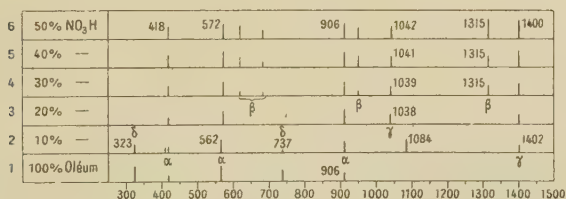


Fig. 7. — Spectres des mélanges : NO^3H + oléum sulfurique à 35 0/0 de SO^3 .

Spectre 2. — Mélange à 10 0/0 d'acide nitrique.

NO^3H est déshydraté; la raie B ($1\,400\text{ cm}^{-1}$) de N^2O^5 est présente; mais non la raie A ($1\,040$). D'autre part une fréquence apparaît à $1\,084\text{ cm}^{-1}$. On constate donc ce fait, apparemment paradoxal, que l'addition de NO^3H dans un oléum qui ne contient pas de SO^3 libre fait apparaître dans le spectre du mélange la fréquence caractéristique de SO^3 légèrement déplacée.

Le mécanisme s' imagine aisément : NO^3H est déshydraté en N^2O^5 . Celui-ci se lie à une partie du SO^3 qui était combiné à SO^4H^2 sous la forme $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$, et redonne l'association mentionnée au paragraphe précédent. Remarquons que le spectre de ce mélange présente les raies de la molécule $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$.

Spectre 3. — Dans le mélange correspondant, il y a deux fois plus d'acide nitrique que dans le précédent et moins d'oléum. Le spectre indique que NO^3H est entièrement déshydraté et que N^2O^5 formé est libre : présence de la fréquence A ($1\,038\text{ cm.}^{-1}$) et absence de $\Delta\nu = 1\,084$. D'autre part les raies de $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ ont disparu. On constate à nouveau que l'association sulfonitrique en question n'existe qu'en présence d'un oléum sulfurique.

L'examen des spectres suivants montre que, dans les mélanges de NO^3H et d'oléum à 35 o/o de SO^3 , l'acide sulfurique est totalement déshydraté jusqu'à une teneur maximum voisine de 25 o/o.

III. — Mélanges d'oléum à 35 O/O de SO^3 et de N^2O^5 .

Afin d'éviter l'abaissement du titre de l'oléum par l'eau de déshydratation ou celle de l'acide nitrique, nous avons repris les mélanges d'oléum à 35 o/o non plus avec NO^3H , mais directement avec N^2O^5 . Les quantités relativement faibles de N^2O^5 ,

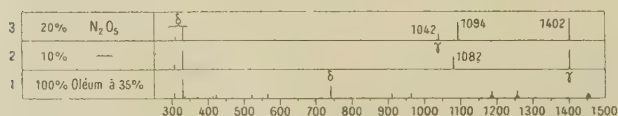


Fig. 8. — Spectres des mélanges : N_2O_5 + oléum à 35 o/o de SO_3 .

dont nous disposons, ne nous ont permis que l'obtention de deux spectres : 10 o/o et 20 o/o de N^2O^5 (fig. 8).

Spectre 2. — Mélange à 10 o/o de N^2O^5 .

Le spectre indique que l'anhydride nitrique ajouté peut enlever à l'acide $S^2O^7H^2$ assez de SO^3 pour se combiner en totalité avec ce dernier. En effet, les raies de l'association sulfonitrique : 1082 cm.^{-1} et 1404 cm.^{-1} sont présentes, alors que la raie B de N^2O^5 est absente.

Spectre 3. — Mélange à 20 o/o de N^2O^5 .

L'examen du spectre montre qu'il n'existe pas dans le mélange, une quantité de SO^3 disponible suffisante pour que tout le N^2O^5 introduit se trouve à l'état associé avec SO^3 . Une partie seulement de N^2O^5 se combine (1402 et 1094 cm.^{-1}) l'autre reste libre et la fréquence A (1043) de N^2O^5 apparaît.

IV. — Mélanges de NO^3H et d'oléum à 45 O/O.

Les résultats sont réunis dans la figure 9 :

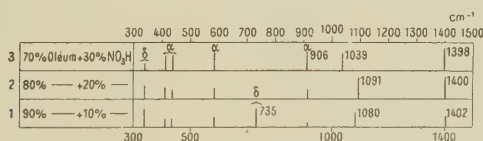


Fig. 9. — Spectres des mélanges : NO^3H à 100 o/o + oléum sulfurique à 45 o/o de SO^3 (seules les raies Raman les plus importantes sont figurées ici).

L'oléum à 45 o/o correspond à $S^2O^7H^2$ pur. Là encore, on voit que N^2O^5 provenant de la déshydratation de NO^3H (spectres 1 et 2), détruit une certaine proportion d'acide pyrosulfurique $S^2O^7H^2$, pour s'emparer du SO^3 et se combiner avec lui. La raie 1075 cm.^{-1} de SO^3 , absente du spectre de l'oléum à 45 o/o, apparaît sur les spectres 1 et 2, légèrement déplacée par l'association avec N^2O^5 . On constate également que les raies de l'association sulfonitrique disparaissent avant les dernières raies, de $S^2O^7H^2$. Nous retrouvons donc le résultat déjà

observé que l'association n'existe qu'au sein d'un acide sulfurique de teneur supérieure à 100 o/o.

Conclusions. — En résumé, on constate dans les mélanges d'oléum sulfurique et d'acide nitrique l'existence d'une combinaison entre SO^3 et N^2O^5 . Cette association moléculaire est caractérisée par :

a) la fréquence B ($1\,400\text{ cm.}^{-1}$ de N^2O^5 et la disparition de la fréquence A $1\,040\text{ cm.}^{-1}$ devenue interdite).

b) la fréquence $1\,070\text{ cm.}^{-1}$ de SO^3 , déplacée entre 1080 et $1\,094\text{ cm.}^{-1}$. Elle donne une raie qui a perdu cet aspect de raie fine qu'elle possède lorsqu'elle est émise par SO^3 libre.

Cette association est donc tout à fait différente de celle qui lie SO^3 à SO^4H^2 dans les oléums sulfuriques. Dans ce dernier cas, il se forme en effet comme nous l'avons vu plus haut un véritable corps chimique autonome dont le spectre est complètement différent de ceux de SO^4H^2 et de SO^3 . Au contraire dans l'association sulfonitrique, les 2 constituants N^2O^5 et SO^3 conservent une partie de leur indépendance. L'association ne se traduit que par l'altération des spectres de chacune des molécules et non pas par un spectre nouveau.

Il est donc naturel de représenter cette association par une formule du type $(\text{SO}^3)^n, \text{N}^2\text{O}^5$.

Il resterait à déterminer la valeur de n . Comme nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de cette question, nous ne ferons que des hypothèses. On a vu plus haut, que dans tous les spectres, les fréquences de SO^3 associé, varient fort peu autour de 2 valeurs moyennes : $1\,080\text{ cm.}^{-1}$ et $1\,094\text{ cm.}^{-1}$. Partant d'un oléum à 35, 45 ou 60 o/o, les premières additions de N^2O^5 ou de NO^3H font apparaître la fréquence du SO^3 associé à $1\,080\text{ cm.}^{-1}$. L'addition de nouvelles quantités la déplace aux environs de $1\,094\text{ cm.}^{-1}$. Il semble donc qu'il existe deux associations mixtes différentes. Or dans l'exposé de leur travail Karl et Pictet signalent outre l'association anhydre qu'ils ont préparée $(\text{SO}^3)^4, \text{N}^2\text{O}^5$, l'existence d'une forme hydratée, obtenue par Weber $(\text{SO}^3)^4 (\text{N}^2\text{O}^5), 3\text{H}^2\text{O}$.

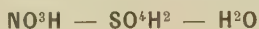
C'est probablement à ces deux formes moléculaires que sont dus les caractères spectraux que l'on vient de décrire.

Il est à remarquer que la force de liaison entre les molécules SO^3 et N^2O^5 ainsi associées est du même ordre de grandeur que celle qui existe entre SO^4H^2 et SO^3 dans le composé défini $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ puisque si l'on ajoute NO^3H ou N^2O^5 dans un oléum de taux inférieur à 45 o/o de SO^3 , une partie de l'acide pyrosulfurique $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ est détruite et le SO^3 ainsi libéré s'associe avec N^2O^5 .

Enfin nous avons vu en examinant les spectres des différentes séries de mélanges, que dans tous les cas l'association sulfonitrique n'existe qu'en équilibre avec un oléum sulfurique. Ses raies Raman disparaissent toujours avant celles de la molécule $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$. Il ne faut donc pas s'étonner de ne pas l'observer dans les sulfonitriques ordinaires.

CHAPITRE V

VUE GÉNÉRALE QUALITATIVE SUR LES SPECTRES RAMAN DE L'ENSEMBLE DES MÉLANGES TERNAIRES



Au début du chapitre consacré à N^2O^5 nous avons montré brièvement comment se présentent les spectres de la série des mélanges à 10 o/o de NO^3H , lorsque la quantité d'eau varie depuis 0 jusqu'à environ 15 o/o. Nous nous proposons maintenant d'exposer les résultats, auxquels conduit l'examen qualitatif des spectres concernant tout le domaine ternaire $\text{NO}^3\text{H} - \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$. Pour cela nous considérerons d'abord les mélanges binaires $\text{NO}^3\text{H} - \text{SO}^4\text{H}^2$, puis diverses séries de mélanges à taux constant d'acide nitrique.

I. — Mélanges binaires $\text{NO}^3\text{H} - \text{SO}^4\text{H}^2$ — (acides à 100 O/O).

Nous représenterons la composition d'un mélange par les poids de NO^3H (a) g. et de SO^4H^2 ($100 - a$) g. qu'on a mélangé pour en obtenir 100 gr.

1) On constate que a variant entre 0 et une limite voisine de 12 1/2, tout l'acide nitrique est déshydraté par les ($100 - a$) g. de SO^4H^2 . Les spectres ne comportent aucune raie nitrique, mais seulement celles de N^2O^5 et celles d'un acide sulfurique légèrement hydraté. La composition réelle pondérale de ces mélanges peut donc s'écrire :

$$a \times \frac{108}{126} \text{N}^2\text{O}^5 + [(100-a)\text{SO}^4\text{H}^2 + a \times \frac{18}{126} \text{H}^2\text{O}]$$

2) Lorsque a varie entre 12 1/2 et 100, les $(100 - a)$ g. de SO^4H^2 ne peuvent déshydrater les $ag.$ de NO^3H totalement. Les spectres sont analogues aux précédents avec en plus la présence des raies de la molécule $\text{NO}^2 - \text{OH}$. Il y a équilibre entre les formes chimiques N^2O^5 , $\text{NO}^2 - \text{OH}$ et un acide sulfurique à un certain degré d'hydratation SO^4H^2 , $\alpha\text{H}^2\text{O}$.

II. — Mélanges ternaires $\text{NO}^3\text{H} - \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$

100 g. de sulfonitrique sont obtenus par mélange de : $ag.$ NO^3H , $bg.$ SO^4H^2 , $cg.$ H^2O . Considérons les séries pour lesquelles a restant constant on fait varier $\frac{b}{c}$.

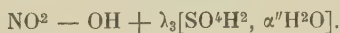
1) *Séries pour lesquels* $0 < a < 12\ 1/2$. — Examinons par exemple la série des mélanges à 5 o/o NO^3H . Dans le mélange $c = 0$, $b = 100 - a$, tout l'acide nitrique est déshydraté. Les premières additions d'eau changent fort peu l'allure des spectres. L'acide sulfurique fixe cette eau et jusqu'à $c = 6$ environ, il est encore assez fort pour déshydrater tout l'acide nitrique. Les mélanges contiennent :



Pour $c > 6$, l'acide sulfurique commence à être trop hydraté pour pouvoir déshydrater la totalité de l'acide nitrique. Les raies $\text{NO}^2 - \text{OH}$ apparaissent. La raie 1 400 de N^2O^5 s'affaiblit. Il existe alors en équilibre :



Cet équilibre subsiste jusqu'au moment où la quantité d'eau atteint 15 o/o environ ($c = 15$). A ce moment les raies N^2O^5 s'évanouissent. Il n'existe plus en présence que l'acide nitrique et un certain acide sulfurique :



Dans tous ces derniers spectres la raie $\Delta\nu = 1\ 050\ \text{cm.}^{-1}$ de l'ion SO^4H^- est certainement présente et le symbole

SO^4H^2 , $\alpha\text{H}^2\text{O}$ doit être considéré comme représentant une coexistence en proportions déterminées de molécules SO^4H^2 et d'ions SO^4H^- , H^+ .

Lorsqu'on arrive à des proportions d'eau suffisantes pour que NO^3H et SO^4H^2 soient l'un et l'autre en partie ionisés on se heurte à une difficulté : les raies les plus caractéristiques des ions NO^3- et SO^4- se confondent à peu près vers $\Delta\nu = 1\,050\text{ cm.}^{-1}$. Il est ainsi impossible de suivre leurs variations d'intensités respectives. On ne peut donc suivre l'ionisation des deux acides, lorsque c croît qu'en observant la décroissance d'intensité des raies des molécules. Au contraire on constate nettement l'apparition du second stade d'ionisation de SO^4H^2 , l'ion SO^4- qui présente une fréquence propre à 990 cm.^{-1} .

Nous pouvons résumer ainsi ce qui précède : c croissant de 0 à 100 — a passe par deux valeurs caractéristiques. La première γ est telle que pour $0 < c < \gamma$ tout le NO^3H est totalement déshydraté. La seconde C est telle que pour $\gamma < c < C$ l'acide nitrique ne l'est plus que partiellement. C'est entre ces deux limites qu'il y a équilibre entre $\text{NO}^2 - \text{OH}$, N^2O^5 et l'acide sulfurique à un degré déterminé d'hydratation. Pour $c = C$ tout l'acide nitrique est sous la forme $\text{NO}^2 - \text{OH}$, au delà il y aura ionisation plus ou moins grande de NO^3H .

2° *Séries pour lesquelles : $12\,1/2 \leq a < 100$.* — Pour la série à $12\,1/2$ 0/0 de NO^3H , l'addition d'eau fait immédiatement apparaître les raies nitriques, autrement dit $\gamma = 0$.

Dans les séries suivantes $a > 12\,1/2$, la limite γ disparaît. Plus exactement on peut dire qu'elle devient négative, car nous avons vu que si l'on remplace l'acide sulfurique par un oléum sulfurique, ce qui revient à considérer des sulfonitriques à teneur négative en eau, la déshydratation de l'acide nitrique est totale jusque dans des mélanges qui en contiennent 30 à 40 0/0.

Si nous représentons les divers mélanges par les points

contenus à l'intérieur d'un triangle rectangle isocèle, on voit que le point M représente le mélange (fig. 10) :

$$a = MA,$$

$$b = MB,$$

$$c = MC.$$

Deux courbes sur ce diagramme (γ) et (C) sépareront 3 domaines. Le domaine I est celui de la déshydratation totale de NO^3H ; le domaine II est celui de l'équilibre entre N^2O^5 et $\text{NO}^2 - \text{OH}$. Dans le domaine III l'acide nitrique est partiellement, ou totalement ionisé.

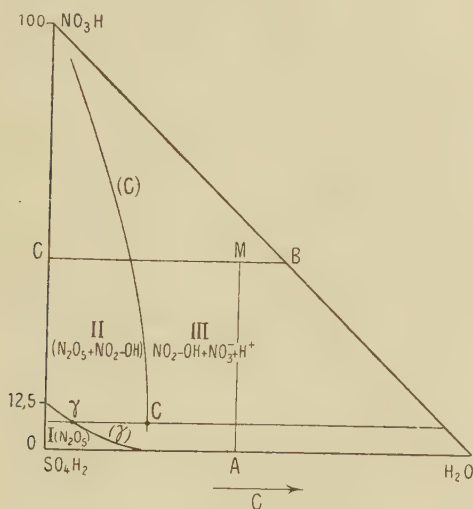


Fig. 10.

Dans la dernière partie de ce travail (étude quantitative), nous préciserons la position des lignes (γ) et (C) et à l'intérieur du domaine II nous étudierons l'équilibre entre $\text{NO}^2 - \text{OH}$, N^2O^5 et SO^4H^2 , $\alpha\text{H}^2\text{O}$.

Fréquences propres des mélanges ternaires. — Nous ne donnons pas dans ce travail le détail des mesures des fréquences propres de tous les mélanges étudiés. Nous avons

déjà dit que les spectres des divers mélanges sont très faciles à interpréter. A de faibles variations de longueurs d'onde près, on retrouve selon les concentrations les raies respectives des molécules $\text{NO}^2 - \text{OH}$, SO^4H^2 , N^2O^5 et des ions SO^4H^- , NO^3- , SO^4- . Nous ferons seulement les observations suivantes :

La fréquence caractéristique de N^2O^5 , $\Delta\nu = 1\,400\text{ cm.}^{-1}$ est remarquablement stable. Elle oscille entre $1\,399$ et $1\,406\text{ cm.}^{-1}$. C'est pour les mélanges les plus anhydres qu'elle prend ses plus faibles valeurs.

Par additions successives d'acide sulfurique, les deux premières raies de $\text{NO}^2 - \text{OH}$ (608 , 674) se rapprochent; les fréquences C (922 cm.^{-1}) et F (1295 cm.^{-1}) s'élèvent jusqu'à 940 cm.^{-1} et $1\,320\text{ cm.}^{-1}$.

Les fréquences de l'acide sulfurique donnent lieu à des raies larges que l'addition d'acide nitrique déplace fort peu.

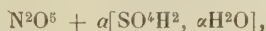
DEUXIÈME PARTIE

MESURES QUANTITATIVES DE DÉPOLARISATION DE CERTAINES RAIES RAMAN ET ANALYSES QUANTITATIVES PAR L'EFFET RAMAN

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS SUR L'ANALYSE QUANTITATIVE PAR L'EFFET RAMAN ET SUR LA MESURE DE LA DÉPOLARISATION DES RAIES PRINCIPES ET MÉTHODES

Dans les paragraphes précédents nous avons été amenés à conclure, que dans les sulfonitriques à faible teneur en eau la composition réelle des mélanges était selon les cas :



ou :



Dans la seconde partie de ce mémoire nous rassemblerons les mesures quantitatives d'intensité et de dépolarisation des raies Raman les plus importantes. Nous allons exposer l'objet de ces mesures.

I. — Mesures quantitatives d'intensité des raies.

Elles concernent dans le domaine des sulfonitriques la seule raie $\Delta\nu = 1\,400\text{ cm.}^{-1}$ de N^2O^5 . Il s'agit de déterminer pour chaque mélange la quantité de N^2O^5 qu'il contient. Une

seconde série de mesures a été faite sur l'acide nitrique de différentes concentrations. La raie dont on a mesuré le noircissement est ici $\Delta\nu = 1\,050\text{ cm.}^{-1}$ de l'ion NO_3^- . Nous verrons ce que l'on peut en tirer quant au coefficient d'ionisation de l'acide nitrique.

II. — Mesure du facteur de dépolarisation.

Indépendamment des mesures précédentes, on a étudié dans une série assez complète de mélanges sulfonitriques le facteur de dépolarisation de la raie $\Delta\nu = 1\,400\text{ cm.}^{-1}$ et, en fonction de la concentration des mélanges $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$, celui de la raie $\Delta\nu = 1\,050\text{ cm.}^{-1}$ de NO_3^- . Ces mesures de dépolarisation ont été faites pour les raisons que nous allons exposer.

Généralités sur les mesures d'intensité et de dépolarisation des raies Raman. — Le principe fondamental qui régit l'analyse quantitative par l'effet Raman est le suivant : le spectre Raman d'un mélange de molécules A, B, C, ..., ne réagissant pas les unes sur les autres, est en première approximation, la superposition des spectres de chacune des molécules. Si l'on double la proportion de A dans le mélange, l'intensité d'émission de ses raies Raman double aussi. Plus généralement si « C » est la proportion des molécules A dans le mélange, l'intensité d'émission d'une radiation Raman de A est :

$$I_A = kC.$$

Cette intensité donne sur le cliché une raie dont la densité de noircissement est :

$$d = f(I_A) = f(kC).$$

Cette relation permet, ayant mesuré d sur la plaque, de déterminer C. Nous décrirons plus loin la méthode expérimentale.

Revenons sur la relation $I_A = kC$. Il est évident qu'elle n'est valable que si l'état des molécules A est indépendant de leur concentration. Si la structure de la molécule A, c'est-à-dire l'ensemble des distances interatomiques et des forces de rappel, se modifie quand la concentration croît (par exemple du fait de la formation d'associations moléculaires), on peut toujours mesurer le noircissement d'une raie de A dans les divers mélanges, mais il devient impossible d'en tirer des conclusions sur la concentration en molécules A. Dans ce cas, en effet, la grandeur étalon indispensable à une mesure quelconque et qui est ici l'intensité d'émission *d'une seule molécule A* dans des conditions déterminées n'est plus constante, puisque l'état de cette molécule dépend de sa concentration. Toute perturbation importante apportée à la structure d'une molécule modifie profondément son spectre : des raies se déplacent, des raies nouvelles peuvent apparaître. Ce n'est pas le cas ici. Dans tout le domaine d'existence de N^2O^5 , la raie caractéristique reste à peu près fixe à 1400 cm.^{-1} , les très faibles déplacements (quelques cm.^{-1}) proviennent des variations des concentrations du solvant ($NO^2 - OH$ et acide sulfurique hydraté). Aucune raie nouvelle attribuable à N^2O^5 n'apparaît dans la série des mélanges. Mais, outre la constance de la fréquence et, d'une manière générale, l'absence de modifications spectrales, lorsque varient les concentrations du liquide étudié, il y a un autre facteur caractéristique de la raie Raman dont la constance doit aussi être vérifiée avant d'entreprendre des mesures quantitatives d'intensité. C'est le facteur de dépolarisation ρ de la raie.

On trouve par exemple dans les travaux de Manneback (54) et tout particulièrement dans les travaux de Cabannes (55), Cabannes et Rousset (28), la théorie de la dépolarisation des raies Raman.

Supposons que les rayons excitateurs issus de l'arc à mercure aient tous une direction très voisine de la direction

moyenne OR (fig. 11). Toutes les radiations Raman sont polarisées, on peut les considérer comme constituées par deux vecteurs lumineux orthogonaux : $\vec{I}$ perpendiculaire à OR et à la direction OF selon laquelle on étudie la lumière diffusée et $\vec{i}$ parallèle à OL. Le facteur de dépolérisation est le rapport :

$$\rho = \frac{i}{I},$$

il est dans tous les cas compris entre 0 et 6/7. Si l'on place convenablement sur le faisceau diffusé un biréfringent, on sépare facilement deux faisceaux qui transportent respectivement les vibrations $\vec{I}$ et $\vec{i}$.

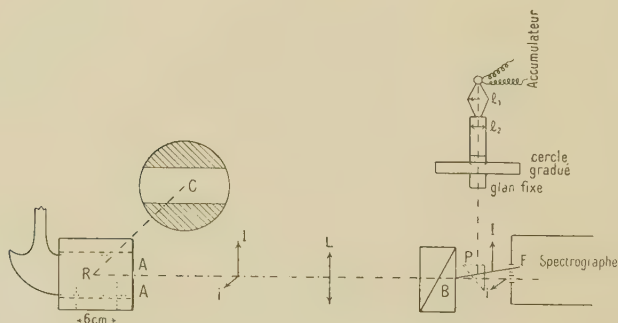


Fig. 11. — Schéma du montage adopté pour les mesures de dépolérisation.

A partir des travaux de Brester, il a été démontré (Cabanès, Placzek (56)) que pour toute raie Raman provenant d'une oscillation qui conserve tous les éléments de symétrie de la molécule au repos, oscillation dite « symétrique », on a $\rho < \frac{6}{7}$; au contraire, toute oscillation ne satisfaisant pas à cette condition est dégénérée ou antisymétrique, et si elle est active dans l'effet Raman, on a $\rho = \frac{6}{7}$. Le facteur ρ d'une

raie Raman est intimement lié à la structure moléculaire. D'ailleurs pour une seconde raison il faut s'assurer de sa constance. En effet, dans la prise des spectres destinés aux mesures quantitatives d'intensité de noircissement des raies, on ne sépare pas les vibrations $\vec{I}$ et $\vec{i}$. Le montage est celui de la figure 12.

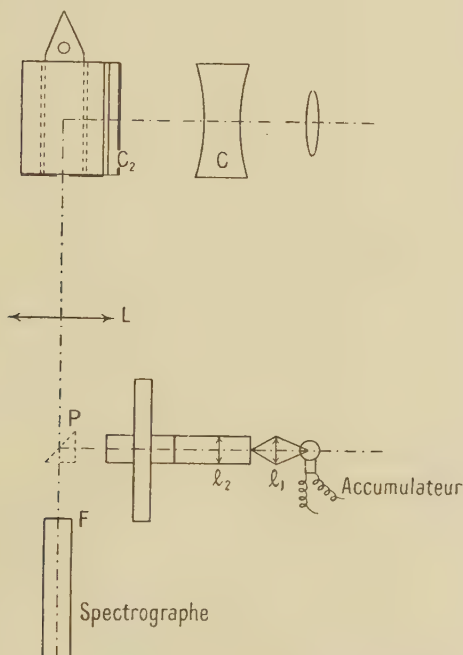


Fig. 12. — Schéma du montage adopté pour les mesures quantitatives d'intensité, d'émissions, des raies Raman.

On mesure donc un noircissement provenant d'une certaine résultante de $\vec{I}$ et $\vec{i}$; il est donc indispensable pour que diverses mesures soient comparables entre elles, que ρ reste constant dans le domaine exploré.

Méthode et dispositifs expérimentaux.

Généralités sur la photométrie photographique appliquée aux raies Raman. — Le problème consiste à comparer les intensités énergétiques de deux radiations Raman qui produisent sur deux spectres, différents mais voisins sur le cliché, deux raies Raman ν_1 et ν_2 de même longueur d'onde. Divers auteurs ont donné des solutions générales : Fabry-Buisson (57), Daure (58), Cabannes et Rousset (28). On peut opérer de la manière suivante :

L'examen des deux spectres au microphotomètre enregistreur donne les valeurs O_1 et O_2 des opacités des deux raies. On passe du rapport des opacités à celui des intensités d'émission par l'intermédiaire de la courbe de noircissement de la plaque. Cette courbe fait en effet correspondre (toujours pour la longueur d'onde envisagée) les densités de noircissement aux logarithmes des éclairéments qui les produisent.

Courbe de noircissement de la plaque. — Sur chaque cliché, avec des temps de pose égaux à ceux des spectres Raman, on produit une série de spectres continus affaiblis dans des rapports connus. Ces spectres passés au microphotomètre permettent de tracer pour n'importe quelle longueur d'onde la courbe :

$$D = f(E),$$

D = densité de noircissement,

E = logarithme des éclairéments.

En reportant sur cette courbe les densités des raies ν_1 et ν_2 , c'est-à-dire, $\log O_1$ et $\log O_2$, on mesure immédiatement le rapport des intensités d'émission $\frac{i_1}{i_2}$ cherché.

I. — Mesure des facteurs de dépolarisation.

Pour déterminer le facteur $\rho = \frac{i}{I}$ d'une raie Raman, on sépare les deux vibrations orthogonales $\vec{i}$ et $\vec{I}$ qu'elle transporte en disposant sur le faisceau diffusé un biréfringent B. Cabannes et Rousset ont décrit complètement le montage et les précautions à prendre pour obtenir des mesures correctes.

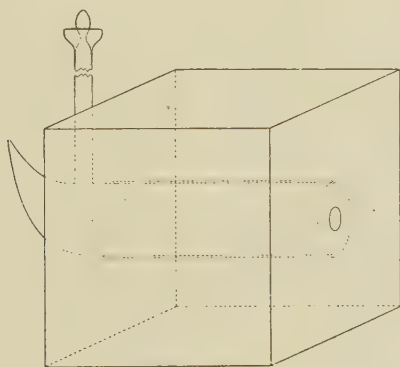


Fig. 12 bis. — Schéma de la cuve en verre à faces parallèles dans laquelle est placé le tube Raman pendant les poses.

Les liquides ont été étudiés dans un même tube Raman, de 80 cm³ de capacité et de 3 cm. 2 de diamètre. Le tube est placé pour les poses dans une cuve à faces parallèles, dans laquelle il reprend rigoureusement la même position (fig. 12 bis). La lumière diffusée sort par une ouverture étroite liée à la cuve ($AB = 3$ mm.). Le condenseur C est fortement diaphragmé, les rayons extrêmes qui pénètrent dans le tube font un angle de 10°. La longueur du tube Raman soumise à l'excitation est de 6 cm. Dans ces conditions la correction de convergence est de l'ordre de 0,01

(Cabannes et Rousset). La cuve de verre contient la solution filtre de nitrite de soude. Une lentille L, ouverte à $\frac{F}{4}$ ($F = 20$ cm.) projette le faisceau diffusé.

Le biréfringent B, convenablement placé, dédouble le faisceau et il se forme dans le plan de la fente deux images de l'ouverture AA légèrement agrandie. Il est essentiel que chacun des faisceaux couvre la lentille collimatrice du spectrographe et corresponde au même volume éclairé du tube Raman.

Il reste à tenir compte de l'affaiblissement très inégal que subissent les deux faisceaux $\vec{I}$ et $\vec{i}$ en traversant les prismes. Le rapport des coefficients de transmission a été déterminé par des expériences préliminaires. On a trouvé :

$$\frac{\text{transmission radiation } \vec{I}}{\text{transmission radiation } \vec{i}} = 0,43.$$

La source émettrice des spectres continus destinés à l'établissement de la courbe de noircissement est une lampe à filament de tungstène alimentée par un accumulateur. La lentille l_1 projette le filament dans le plan focal de la lentille l_2 . Un diaphragme ponctuel permet d'obtenir à la sortie de l_2 un faisceau parallèle. Le faisceau traverse deux prismes de Glan dont l'un est fixe et l'autre lié à un cercle gradué. En croisant ces prismes on produit un affaiblissement du faisceau mesuré par le carré du sinus de l'angle du croisement. Un prisme escamotable à réflexion totale renvoie le faisceau affaibli sur la fente.

Temps de pose. Développement. — Tous les spectres d'un même cliché sont pris avec le même temps de pose (3 heures à 6 heures). Les plaques utilisées (Superfulgur « Spéciales pour effet Raman ») sont développées au moins 12 heures après la dernière pose. Pour les clichés de dépolarisation, nous avons utilisé le révélateur de Baldet (59).

Microphotomètre enregistreur. — La partie mécanique

de l'appareil est celle du microphotomètre à amplification de Challengé. Mais, après avoir traversé le cliché, la lumière tombe sur une cellule à couche d'arrêt directement reliée, sans amplification électrique, au galvanomètre. Cet appareil donne des déviations du spot proportionnelles au flux lumineux qui tombe sur la cellule. Le défaut de proportionnalité serait d'ailleurs de peu d'importance, puisqu'il affecterait aussi bien les mesures d'opacités destinées à tracer la courbe de noircissement que celles des raies Raman étudiées. Il serait donc éliminé dans les résultats définitifs. Le montage employé est suffisamment sensible et parfaitement fidèle.

Mesure sur le chloroforme. — Dans les conditions expérimentales que nous venons de décrire nous avons mesuré ρ pour plusieurs raies Raman du chloroforme. Nous indiquons nos résultats en les comparant à ceux de Cabannes et Rousset, Simons, Bhagavantam. Ces derniers résultats sont extraits du travail maintes fois cité de Cabannes et Rousset.

*Mesures de dépolariisation
sur des raies Raman de CHCl_3 .*

Bhagavantam (60)	0,73	0,22	0,13	
Simons (61)	0,87	0,19	0,07	0,86
Cabannes-Rousset	0,70	0,22	0,06	0,68
Auteur	0,90	0,17	0,07	0,75
Fréquences en cm^{-1}	263	366	668	758

II. — Analyse quantitative par effet Raman.

A) *Mélanges sulfonitriques.* — Nous exposerons la méthode sur le cas des mélanges binaires NO^3H — SO^4H^2 . 12 mélanges ont été étudiés : ils contenaient respectivement : 5, 10, 12 1/2, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 g. de NO^3H à 100 o/o pour 100 g. de mélange et le complément à 100 de SO^4H^2 à 100 o/o.

Tous ces mélanges ont été comparés à l'un d'eux choisi comme étalon : 10 NO³H, 90 SO⁴H². Nous avons vu que dans ce mélange tout le NO³H est déshydraté. Pour un mélange quelconque à n o/o de NO³H on a mesuré le rapport $\frac{i_n}{i_{10}}$ des intensités de la raie $\Delta\nu = 1\,400\text{ cm.}^{-1}$ de N²O⁵ émise par ce mélange et par le mélange étalon à 10 o/o. Le volume diffusant est constant, la masse diffusante varie donc en même temps que la densité des mélanges. Nous avons ramené toutes les mesures à 100 g. de liquide diffusant en utilisant le travail de Pascal et Garnier sur les densités des mélanges sulfonitriques. Soit k le rapport des intensités d'émission corrigé des variations de densité. Le mélange à n o/o de NO³H contient dans 100 g. :

$$k \times 10 \text{ g. de NO}^3\text{H déshydraté ou } k \times 10 \times \frac{108}{126} \text{ g. de N}^2\text{O}^5.$$

La raie $\Delta\nu = 1\,400\text{ cm.}^{-1}$ est intense et fine. Elle se prête particulièrement bien aux mesures. Nous verrons que sa dépolarisation demeure constante dans tout son domaine d'existence.

Le domaine ternaire a été exploré par séries de mélanges à taux constant d'acide nitrique. Les spectres d'une même série S _{α} de mélanges sont pris dans des conditions identiques sur le même cliché. Les mélanges M _{α} ⁰, M _{α} ^{α} ... qui la composent contiennent tous α o/o de NO³H et respectivement (fig. 4) :

	$\overline{M_\alpha^0}$	$\overline{M_\alpha^\alpha}$	...
SO ⁴ H ²	100 — α	100 — α — α	...
H ² O	0	α	...

On connaît par l'étude précédente la quantité de N²O⁵ contenue dans le mélange M _{α} ⁰. Pour déterminer le taux de N²O⁵ des mélanges M _{α} ^{α} , M _{α} ^{β} , ..., il suffit de comparer les intensités d'émission de la raie 1400 sur leurs spectres res-

pectifs S_{α}^a , S_{α}^b à celle du spectre S_{α}^0 . La méthode est la même que pour les mélanges binaires.

On a étudié les séries de mélanges à :

5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 g. de NO^3H pour 100 g. de mélange (62).

Prise des spectres Raman. Temps de pose. Développement. — Pour toutes ces mesures, on a pris sur le même cliché le spectre du mélange de comparaison et ceux d'un nombre variable de mélanges à étudier. Le tube Raman reprenait exactement la même position dans la cuve en verre. Celle-ci était emplie d'eau distillée. Une seconde cuve placée entre la précédente et le condenseur contenait la solution filtre de nitrite, qui était renouvelée après chaque pose (fig. 12). Tous les spectres d'un même cliché ont été pris avec le même temps de pose (2 à 3 heures selon les clichés).

Tous les clichés de mesures d'intensités ont été développés avec le révélateur « grain fin *lumicros* ».

B) *Acide nitrique aux diverses concentrations.* — La raie dont on étudie le noircissement en fonction de la concentration est : $\Delta\nu = 1\,050\text{ cm.}^{-1}$ de l'ion NO^3 —, raie fine et intense. La méthode de mesure est identique à celle qu'on vient d'exposer. Les spectres des mélanges aux différentes concentrations ont été comparés à celui d'un mélange étalon : acide nitrique à 10 0/0.

Nous avons étudié l'acide nitrique entre les concentrations 5 0/0 et 90 0/0. Mais nous verrons que le facteur de dépolari-sation de la raie $1\,050\text{ cm.}^{-1}$ ne semble pas rigoureusement constant. Pour l'acide à 5 0/0, nous trouvons $\rho = 0,20$ et pour l'acide à 65 0/0 : $\rho = 0,25$. Cet écart nous semble supérieur à celui qui pourrait venir de l'imprécision de la mesure. C'est avec cette réserve que nous indiquons les quantités d'acide ionisé et les coefficients d'ionisation en fonction de la concentration que nous avons mesurée.

CHAPITRE II

A) EXPOSÉ DES RÉSULTATS DES MESURES DE DÉPOLARISATION

I. — Mesures de dépolarisation dans les mélanges sulfonitriques.

a) *Raie* $\Delta\nu = 1\,400\text{ cm.}^{-1}$ de N^2O^5 . — Les mélanges suivants ont été étudiés :

Mélanges binaires à 10, 30, 50, 80 o/o de NO^3H et le complément à 100 de SO^4H^2 .

Mélanges à 50 o/o de NO^3H , 2 et 5 o/o H^2O et le complément de SO^4H^2 .

Mélanges à 30 o/o de NO^3H , 7 o/o H^2O et le complément de SO^4H^2 .

Mélanges à 80 o/o de NO^3H , 3 o/o H^2O et le complément de SO^4H^2 .

Toutes les valeurs de ρ_{1400} ainsi trouvées sont comprises entre 0,188 et 0,200. Entre ces deux limites, les résultats se trouvent répartis au hasard, sans que les concentrations interviennent. A la dispersion près, due aux erreurs de mesures, nous admettons que :

$$\rho_{1400} = 0,19.$$

b) *Raie* $\Delta\nu = 1\,300\text{ cm.}^{-1}$ de $\text{NO}^2.\text{OH}$. — Nous avons mesuré en même temps la dépolarisation de la raie $1\,300\text{ cm.}^{-1}$ de $\text{NO}^2 - \text{OH}$ non déshydraté. On sait que cette raie correspond à l'oscillation symétrique de valence du groupe — NO^2 . Là encore les valeurs trouvées s'échelonnent au hasard entre 0,33 et 0,36. La valeur la plus fréquente (que nous adopterons) est :

$$\rho_{1300} = 0,34.$$

c) *Raie* $\Delta\nu = 1\,680\text{ cm.}^{-1}$ de $\text{NO}^2 - \text{OH}$. — C'est la vibration antisymétrique du groupe $-\text{NO}^2$ des molécules $\text{NO}^2 - \text{OH}$ non déshydratées. Sur nos clichés cette raie est assez faible, et nous n'avons pu faire qu'un petit nombre de mesures, d'ailleurs assez peu précises. Les valeurs trouvées oscillent entre 0,62 et 0,72.

Notons que pour le radical $-\text{NO}^2$ du nitrobenzène, Cabannes et Rousset ont trouvé :

$$\begin{aligned}\rho_{1341} &= 0,26 \\ \rho_{1380} &= 0,86.\end{aligned}$$

Les variations de ρ sont ici accompagnées d'importantes variations de fréquences.

II. — Mesures de dépolarisation dans l'acide nitrique aux diverses concentrations.

a) *Raie* $\Delta\nu = 1\,050\text{ cm.}^{-1}$ de l'ion NO^3 . — Les résultats sont les suivants :

Concentration de l'acide :	10 o/o	20 o/o	40 o/o	55 o/o	65 o/o
$\rho =$	0,20	0,20	0,215	0,215	0,26

La variation de ρ semble ici nettement une fonction de la concentration et la différence de 0,20 à 0,26 nous paraît supérieure aux erreurs des mesures. Néanmoins ces mesures seraient à reprendre avec plus de précision et sur un plus grand nombre de concentrations. Peut être permettraient-elles de mettre en évidence la formation des hydrates.

b) *Raie* $\Delta\nu = 1\,300\text{ cm.}^{-1}$ du radical $-\text{NO}^2$ de la molécule $\text{NO}^2 - \text{OH}$ non dissociée. — ρ_{1300} a été mesuré sur l'acide à 75 o/o et deux fois sur l'acide à 100 o/o. On trouve :

$$\begin{aligned}\rho_{75\text{ o/o}} &= 0,34 \\ \rho_{100\text{ o/o}} &= 0,34 - 0,35.\end{aligned}$$

Si l'on rapproche cette valeur de celles qui sont trouvées pour la même raie dans les sulfonitriques, on trouve que la

dépolarisation de la raie $\Delta\nu$ 1300 cm^{-1} du radical —NO^2 de la molécule d'acide nitrique $\text{NO}^2\text{—OH}$ est la même pour l'acide à 100 o/o seul et pour l'acide hydraté (75 NO^3H — 25 H^2O) et aussi pour l'acide nitrique mélangé d'acide sulfurique. On peut donc présumer que la molécule $\text{NO}^2\text{—OH}$, ou tout au moins le radical —NO^2 , n'est pas notablement déformé par la présence de molécules voisines H^2O ou SO^4H^2 .

Conclusion. — De ces mesures nous pouvons tirer les renseignements suivants :

1° ρ_{1400} reste constant, ce qui légitime la méthode des mesures quantitatives utilisée. ρ_{1050} semble croître légèrement en même temps que la concentration de l'acide nitrique, mais le nombre et la précision des mesures ne permettent pas de l'affirmer. La raie 1050 cm^{-1} sur le spectre d'acide nitrique à 65 o/o est déjà assez faible ; la valeur 0,26 est sujette à caution.

2° La valeur 0,19 — 0,20 trouvée pour ρ_{1400} indique que la vibration correspondante conserve les éléments de symétrie de la molécule. Par ailleurs le petit nombre de raies émises par N^2O^5 en solution dans les sulfonitriques, fait prévoir une structure moléculaire possédant un degré élevé de symétrie. Nous ne pouvons rien ajouter sur cette structure.

B) RÉSULTATS DES ANALYSES QUANTITATIVES PAR L'EFFET RAMAN

Détermination du coefficient d'ionisation de l'acide nitrique aux diverses concentrations. — Rao (63), en 1930, a déjà effectué une semblable étude dans un domaine de concentrations compris entre 9,7 o/o et 65 o/o. Dans son travail il suppose que la dissociation n'est totale que pour une dilution infinie et mesure les coefficients d'ionisation relatifs en attribuant la valeur 1 à celle de l'acide à 65 o/o. Il signale que ses spectres présentent un fond continu très important qui diminue beaucoup la précision des mesures.

Nos spectres d'acide nitrique ne présentent à peu près aucun fond continu. De plus, notre hypothèse de base est tout à fait différente de la sienne. Nos mesures nous ont montré qu'au-dessous d'une concentration qu'on peut fixer aux environs de 20 o/o l'acide nitrique est totalement dissocié. En effet, il n'y a pas trace de raies de la molécule $\text{NO}^2 - \text{OH}$. En outre, toutes choses égales, les mesures d'intensités d'émission de la raie $1\,050\text{ cm.}^{-1}$ (ion NO^3-) pour les acides à 5, 10, 20 o/o sont entre elles comme 1, 2, 4.

Pour certaines concentrations, on a fait 2 ou 3 mesures. La concordance des résultats est excellente. Dans presque tous les cas, les écarts sont inférieurs à 5 o/o. L'analyse quantitative par effet Raman nous semble une méthode précise dès que l'on peut éliminer le fond continu.

TABLEAU VI

Concentra- tions des acides étudiés	Intensités relatives de la raie $\Delta\nu = 1\,050\text{ cm.}^{-1}$ ou o/o de NO_3H ionisé					I_m	Coefficient d'ionisation
	III _a	III _b	III _c	III _d	III _e		
0/o							
5		4,8	5,1			5,0	1,0
10	10	10	10	10	10	10	1,0
20	19,8		19		19	19,3	0,97
25					20,6	20,6	0,82
30				21	20,6	20,8	0,70
40	22,2				22	22,1	0,55
50	18,5			18,5		18,5	0,37
60	14,7					14,7	0,24-0,25
66,8	11,3					11,3	0,17
70				9,9		9,9	0,14
80				4,4		4,4	0,05-0,06

Les résultats sont présentés dans le tableau VI. La colonne 2 contient les intensités d'émission relatives de la raie $1\,050\text{ cm.}^{-1}$. Ces chiffres sont corrigés des variations de densité. On a attribué la valeur 10 à l'acide à 10 o/o. Il en

résulte que les chiffres de cette colonne expriment directement les quantités de NO^3H ionisé contenu dans 100 g. de chaque acide. Dans les subdivisions III_a , III_b ... on a groupé les résultats obtenus sur les clichés « III_a »... Les deux dernières colonnes contiennent les valeurs moyennes des quantités d'acide nitrique ionisé et les coefficients d'ionisation aux différentes concentrations.

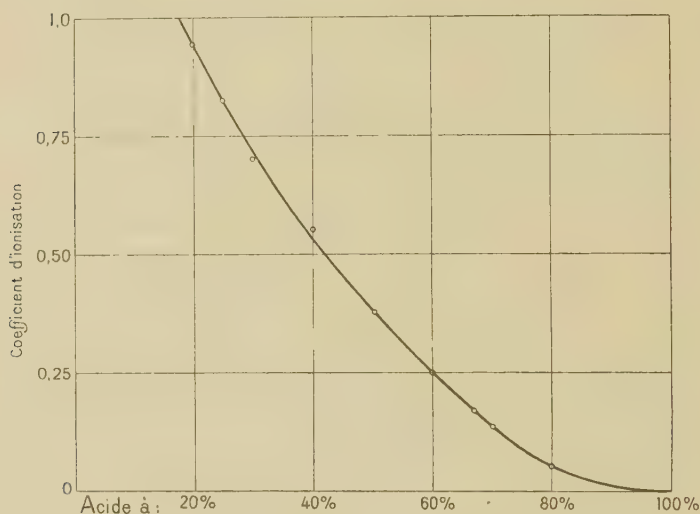


Fig. 13. — Coefficient d'ionisation de l'acide nitrique aux diverses concentrations.

La figure 13 représente la courbe du coefficient d'ionisation trouvé en fonction de la concentration.

Analyse quantitative appliquée aux mélanges sulfonitriques.

a) *Mélanges binaires* $\text{NO}^3 - \text{SO}^4\text{H}^2$. — Nos spectres présentent un certain fond continu, d'ailleurs très constant. Chaque chiffre indiqué est la valeur moyenne de 3 ou 4 mesu-

res selon le cas. L'écart maximum sur une série de mesures atteint environ 10 o/o. On vérifie que les intensités de la raie 1400 cm.^{-1} de N^2O^5 relatives aux mélanges à 5 o/o et 10 o/o de NO^3H sont entre elles comme 1 et 2 avec une approximation qui ne dépend que de la précision de la méthode. Les valeurs moyennes indiquées dans le tableau VII sont corrigées des variations de densité. Les résultats sont représentés par la courbe de la figure 14.

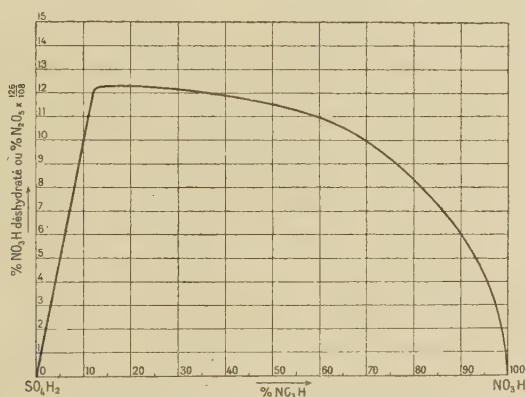


Fig. 14. — Quantité de NO^3H déshydraté dans 100 gr. de mélange binaire NO^3H à 100 o/o et SO^4H^2 à 100 o/o.

TABEAU VII

Mélanges binaires NO_3H	SO_4H_2	NO_3H déshydraté	$\text{NO}_2\text{-OH}$ libre
5	95	5	0
10	90	10	0
15	85	12	3
20	80	12,5	7,5
40	60	12,2	27,8
50	50	12	38
60	40	11	49
70	30	10	60
80	20	8	72
90	10	6	84
100	0	ε	100-ε

b) *Mélanges ternaires* $\text{NO}^3\text{H} - \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$. — A des écarts près, attribuables à l'imprécision des mesures on obtient les résultats suivants. Dans une série déterminée, par exemple pour les mélanges à α o/o de NO^3H , l'introduction d'eau fait décroître *linéairement* le taux de NO^3H déshydraté, en sorte que les résultats de chaque série peuvent se représenter par 2 chiffres : le taux de N^2O^5 du mélange anhydre de la série et le taux d'eau au delà duquel la raie 1400 cm.^{-1} disparaît des spectres des mélanges de cette série. Le tableau VIII indique ce taux d'eau limite, en fonction de la concentration en acide nitrique.

TABLEAU VIII

NO^3H dans 100 g. de mélange .	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
N_2O_5 n'existe plus au delà d'un o/o de H_2O égal à .	15	14,5	14	13,4	12,5	11,4	11	10	8,4	6,2	4,6

Pour les séries, où le taux de NO^3H est inférieur à 12 1/2 o/o, les mélanges sans eau ne contiennent que N^2O^5 . Tout l'acide nitrique est déshydraté. Les premières introductions d'eau ne modifient pas le taux de N^2O^5 . Cette eau se fixe donc entièrement sur l'acide sulfurique, dont la proportion est grande. Ce n'est qu'à partir d'une certaine proportion d'eau qu'on retrouve la décroissance linéaire. Nos mesures sont rassemblées dans le tableau IX, dont chaque partie correspond à une série de mélanges à taux constant de NO^3H . Par différence, on a déduit la proportion d'acide nitrique non déshydraté qui subsiste sous la forme $\text{NO}^2 - \text{OH}$ dans les mélanges.

Etant donné une série de mélanges à proportion constante

TABLEAU IX

Mélanges à 5 o/o NO_3H (cliché A_1)					Mélanges à 5 o/o NO_3H (cliché A_2)				
o/o H_2O . . .	0	5	7,5	10	o/o H_2O . . .	0	2,5	5	10
o/o NO_3H dés- hydraté. . .	5	5	4	3	o/o NO_3H dés- hydraté. . .	5	5,3	4,7	2,9
o/o NO_2-OH .	0	0	1	2	o/o NO_2-OH .	5	—	—	7
Mélanges à 10 o/o NO_3H (cliché A_3)					Mélanges à 20 o/o NO_3H (cliché A_4)				
o/o H_2O . . .	0	5	7,5	10	o/o H_2O . . .	0	5	7,5	10
o/o NO_3H dés- hydraté. . .	10	7	5,5	3,8	o/o NO_3H dés- hydraté. . .	12,5	7,8	5,4	2,8
o/o NO_2-OH .	0	3	4,7	6,2	o/o NO_3-OH .	7,5	12,2	14,6	17,2
Mélanges à 40 o/o NO_3H (cliché A_5)					Mélanges à 60 o/o NO_3H (cliché A_6)				
o/o H_2O . . .	0	3,5	7	10	o/o H_2O . . .	0	3	6	8
o/o NO_3H dés- hydraté. . .	12	8,4	5,6	2,4	o/o NO_3H dés- hydraté. . .	11	8	5,2	3,5
o/o NO_2-OH .	28	31,6	34,4	37,6	o/o NO_2-OH .	49	52	54,6	56,5
Mélanges à 60 o/o NO_3H (cliché A_7)					Mélanges à 80 o/o NO_3H (cliché A_8)				
o/o H_2O . . .	0	2	4	6	o/o H_2O . . .	0	2	4	
o/o NO_3H dés- hydraté. . .	11	9,2	7,6	4,6	o/o NO_3H dés- hydraté. . .	8,4	5,6	3,8	
o/o NO_2OH .	59	50,8	52,4	55,4	o/o NO_2-OH .	71,6	74,4	76,2	

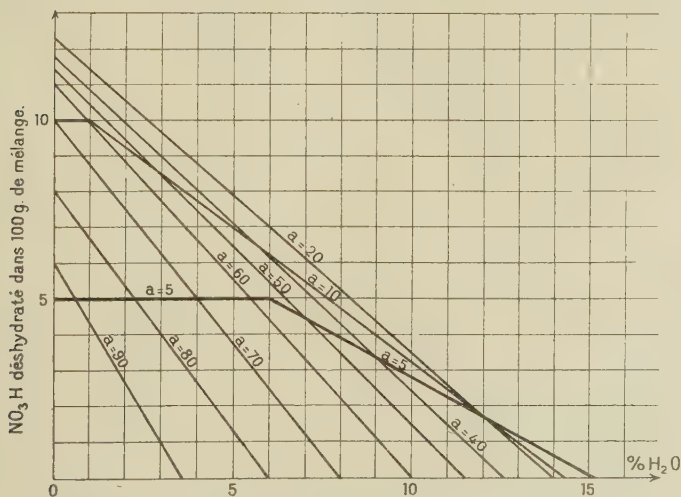


Fig. 15. — Quantité de NO_3H déshydraté dans 100 g. de mélange à a o/o de NO_3H et dont le o/o de H_2O est invariable.

de NO_3H , si l'on porte selon OX les taux d'eau et selon OY les o/o de NO^3H déshydraté pour chaque mélange, on obtient un segment de droite limité aux deux axes. La figure 15 représente les segments rectilignes correspondant à toutes les séries étudiées.

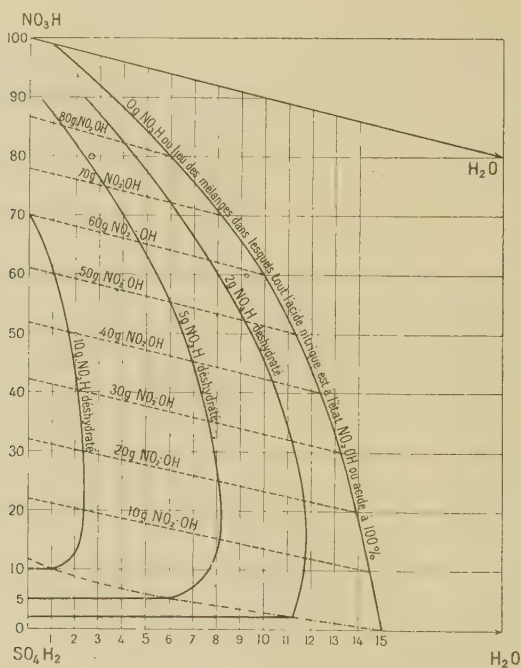


Fig. 16. — Quantité de NO^3H déshydraté et de NO^2OH subsistant dans 100 gr. de mélange.

A partir de ces données il est facile de construire la surface donnant les taux de N^2O^5 existant dans chaque mélange ternaire $\text{NO}^3\text{H} - \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}_2\text{O}$. Le système de représentation adopté consiste à porter sur deux axes rectangulaires le o/o NO^3H et le o/o H_2O du mélange. Le point M correspond ainsi dans la figure 16 au mélange sulfonitrique dont la composition pondérale est $\text{MA}(\text{NO}^3\text{H}) + \text{MB}(\text{H}_2\text{O}) + \text{MC}(\text{SO}^4\text{H}^2)$.

L'unité des o/o H^2O a été choisie 5 fois plus grande que celles des o/o NO^3H et des o/o SO^4H .

On a ainsi tracé les lignes de niveau à 0, 2, 5, 10 o/o de NO^3H déshydraté, ce sont les lignes en traits pleins. Les lignes pointillées sont les lignes de niveau de la surface des o/o $\text{NO}^2 - \text{OH}$, acide nitrique non déshydraté contenu dans les mélanges. Ces lignes sont à peu près rigoureusement des segments de droites, tous parallèles entre eux et parallèles au côté $\text{NO}^3\text{H} - \text{H}^2\text{O}$ du triangle rectangle représentatif. En dessous de la ligne A_1A_2 , tout le NO^3H contenu dans les mélanges est déshydraté. Remarquons d'ailleurs que la ligne A_1A_2 n'est pas limitée à l'intérieur du triangle. Elle doit passer par le point K (117 NOH^3 et — 17 H^2O) qui dans le système de représentation adopté correspond à un liquide entièrement constitué de N^2O^5 . Enfin nous avons vu par l'étude des mélanges d'oléum sulfurique et d'acide nitrique qu'il existe des mélanges dans lesquels 30 à 40 o/o de NO^3H sont déshydratés. Ce sont des mélanges de ce genre qui sont représentés par les points de la branche A_1K .

DISCUSSION DES RÉSULTATS

A) *Ionisation de l'acide nitrique.* — Nous rassemblons dans la figure 17 les courbes suivantes :

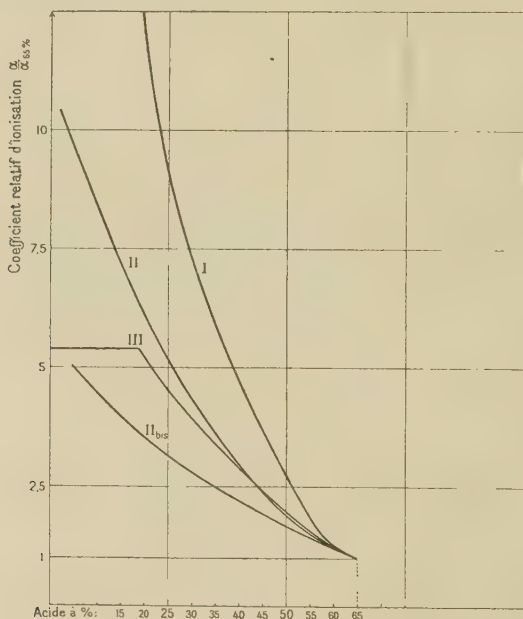


Fig. 17. — Coefficient d'ionisation de l'acide nitrique en fonction de la concentration, le coefficient de l'acide à 65 o/o étant pris comme unité.

Courbe I. — Coefficient d'ionisation relatif, aux concentrations inférieures à 65 o/o, $\alpha' = \frac{\alpha}{\alpha_{65}}$. Mesures de Rao par effet Raman.

Courbe II. — Coefficient d'ionisation relatif calculé par la formule $\alpha' = \frac{\Lambda}{\Lambda_{65}}$. Λ représente la conductivité moléculaire. Mesures de conductivité de Kohlrausch (64).

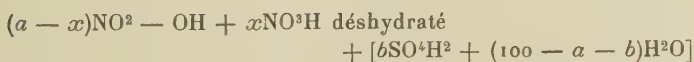
Courbe II bis. — Coefficient d'ionisation relatif calculé par la formule $\alpha' = \frac{\Lambda \eta}{\Lambda_{65} \eta_{65}}$. η représente la viscosité du liquide. Mesures de Kohlrausch.

Courbe III. — Nos mesures par l'effet Raman de $\alpha' = \frac{\alpha}{\alpha_{65}}$.

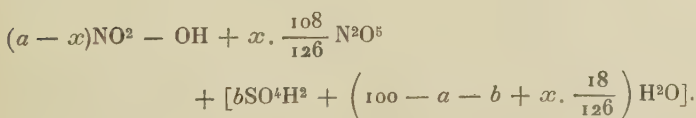
Les chiffres qui nous ont permis d'établir les courbes I, II et II *bis* sont extraits du travail cité de Rao.

L'examen de ces courbes montre qu'entre 65 o/o et 20 o/o nos résultats sont très voisins de ceux qu'a obtenus Kohlrausch avec la formule $\alpha' = \frac{\Lambda}{\Lambda_{65}}$. En dessous de 20 o/o notre courbe n'a plus la même allure que les siennes, mais pour chaque concentration nos valeurs restent comprises entre $\frac{\Lambda}{\Lambda_{65}}$ et $\frac{\Lambda \eta}{\Lambda_{65} \cdot \eta_{65}}$.

B) *Analyse quantitative des mélanges sulfonitriques.* — Considérons le mélange : $a\text{NO}^3\text{H}$, $b\text{SO}^4\text{H}^2$ ($100 - a - b$) H^2O , et soit x la quantité d'acide nitrique déshydraté. La composition réelle est :



ou :



Les résultats présentent les traits caractéristiques suivants :

1° Tous les mélanges contenant la même quantité d'acide nitrique non déshydraté $\text{NO}^2.\text{OH}$ se rangent sur le diagramme sur une droite parallèle au côté $\text{NO}^3\text{H}.\text{H}^2\text{O}$. Ces

mélanges contiennent la même quantité d'acide sulfurique. On a donc :

$$a - x = f(b) \quad \text{ou} \quad x = a - f(b)$$

2° Etant donné la série de mélanges à a o/o de NO^3H . La quantité d'acide nitrique déshydraté est une fonction linéaire décroissante du taux de H^2O . Soit x_0 la quantité d'acide déshydraté contenu dans le mélange anhydre $(100 - a)\text{SO}^4\text{H}^2$ et x_c celle du mélange à c o/o H^2O . On a :

$$x_0 - x_c = \gamma c$$

où γ est une fonction de a .

C) *Comparaison des résultats obtenus avec les propriétés nitrantes des mélanges sulfonitriques.* — Nous ne ferons qu'amorcer cette étude et ceci servira de conclusion à ce travail. Examinons les propriétés nitrantes des sulfonitriques appliquées au coton. Lunge (65) et Demougin (66) ont tracé la surface de nitration. Sur la figure 18 nous reproduisons les résultats de Demougin. Les courbes en traits pleins représentent les lignes de niveau de la courbe de nitration. Ce sont les lieux géométriques des mélanges, qui correspondent à des cotons-poudres ayant le même taux d'azote. Ce taux d'azote est estimé par le nombre de centimètres cubes de NO dégagés par 1 g. de coton-poudre. Les nitrations ont toutes été faites dans les mêmes conditions.

50 parties de sulfonitrique pour 1 partie de coton. Température voisine de 30° . Durée de nitration 30 à 40 minutes avec agitation. Ces taux d'azote sont déterminés après stabilisation et pilage du coton-poudre.

Les courbes ponctuées (...) représentent les mélanges à taux constant de $\text{NO}^2.\text{OH}$; les courbes pointillées (---), les mélanges à taux constant de N^2O^5 ; enfin les courbes (—.—.—) représentent les mélanges dans lesquels les quantités de $\text{NO}^2.\text{OH}$ et de N^2O^5 sont dans un rapport constant. On peut également dire que tous les mélanges représentés par l'une de ces dernières contiennent de l'acide sulfurique et une quantité variable d'acide nitrique à titre

constant > 100 o/o. Cette série de courbes et la série des courbes à N^2O^5 constant ont en commun la courbe lieu des mélanges contenant 0 g. de N^2O^5 et où tout l'acide nitrique est sous la forme $NO^2 - OH$.

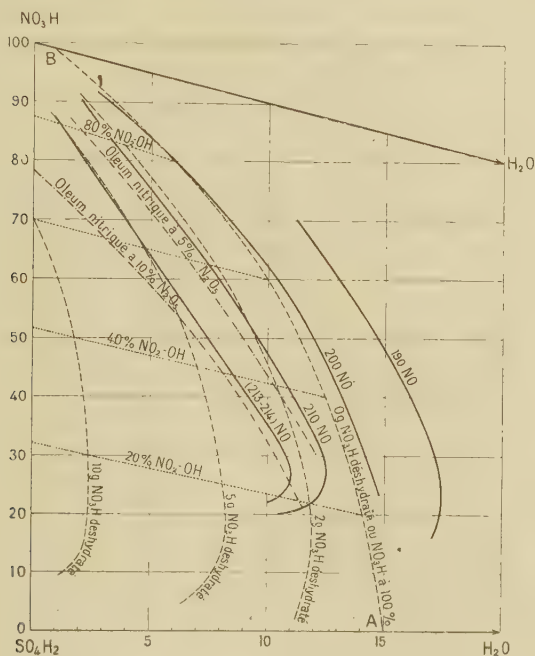


Fig. 18.

L'examen du diagramme conduit aux conclusions suivantes :

1° Les lignes à taux d'acide nitrique $NO^2.OH$ constant, sont très différentes des lignes à taux d'azote constant. La quantité de $NO^2.OH$ des mélanges n'est donc pas le facteur déterminant de la nitration.

2° Les lignes à taux de N^2O^5 constant sont plus voisines des courbes de niveau de la surface de nitration, toutefois elles s'en écartent dans la zone des mélanges à très faible taux de H^2O .

3° Les lignes de mélanges à acide nitrique de taux constant > 100 o/o sont au contraire beaucoup plus voisines des lignes de niveau de la surface de nitration. Les deux systèmes de courbes possèdent tout à fait la même allure. Ils ne diffèrent qu'en dessous de 30 o/o de NO^3H . A partir de là, en effet, les courbes de taux d'azote s'incurvent fortement mais cela provient de ce qu'aux fortes concentrations sulfuriques la vitesse de nitration décroît très vite, et qu'au bout du temps imposé (30 à 40 minutes) on n'a pas encore atteint l'équilibre. Il semble donc que c'est la concentration de l'acide nitrique qui joue le rôle le plus important de la nitration. Les mélanges qui contiennent $\text{NO}^2.\text{OH}$ et N^2O^5 dans le rapport 95-5, mélanges que l'on peut appeler « oléums nitriques à 5 o/o de N^2O^5 » correspondent à 210 cm^3 de NO. Les mélanges qui contiennent un oléum nitrique à 10 o/o correspondent à $213\text{-}214 \text{ cm}^3$ de NO. Enfin les mélanges où tout l'acide nitrique est sous la forme $\text{NO}^2.\text{OH}$ correspondent à peu près à 200 cm^3 de NO.

Cette hypothèse explique également le fait que, en dehors de la surface de déshydratation de l'acide nitrique, c'est-à-dire à droite de la ligne AB à 0 g. de N^2O^5 , les lignes à taux constant de NO (par exemple la ligne à 190 cm^3 de NO qui est figurée) ont la même allure que les précédentes. En effet, ce domaine est celui des acides nitriques plus ou moins hydratés, donc ionisés. L'effet de l'acide sulfurique est alors de s'emparer d'une partie de l'eau et de faire reculer l'état d'ionisation de l'acide nitrique.

L'eau d'un tel mélange est ainsi partagée entre l'acide nitrique et l'acide sulfurique et l'on peut se représenter le liquide comme constitué par le mélange d'acide nitrique à une concentration déterminée n o/o et d'acide sulfurique également à une concentration déterminée s o/o, n et s dépendant de la façon dont se fait le partage de l'eau entre les deux acides. Si l'on connaissait n et s , on pourrait tracer les lignes, lieux des mélanges pour lesquels l'acide nitrique

qu'ils contiennent est à une concentration constante n o/o. Nous connaissons l'une de ces lignes : celle des mélanges dans lesquels tout l'acide nitrique est à l'état d'acide à 100 o/o, c'est la ligne AB à 0 g. de N^2O^5 . Par raison de continuité, il est certain que la ligne, lieu des mélanges dans lesquels l'acide nitrique est à une concentration constante et égale à 95 o/o par exemple, sera de forme très voisine de la précédente. Comme la ligne de niveau 190 cm^3 de NO de la surface de nitration a la même allure que les précédentes, on peut conclure qu'il existe une ligne, lieu de mélanges dans lesquels l'acide nitrique est à une concentration réelle constante (la figure indique environ 95 o/o) qui coïncide à peu près avec cette ligne.

Nous sommes donc amenés à conclure que la *concentration réelle* $\geq$ 100 o/o de l'acide nitrique au sein des mélanges sulfonitriques semble être le facteur déterminant de la nitration du coton. La correspondance est à peu près la suivante :

Etat réel de l'acide nitrique dans le mélange initial	cm^3 NO
Oléum nitrique à environ 9 o/o N^2O^5 (ou 9 o/o N^2O^5 -91 o/o $NO^2.OH$)	213-214
Oléum nitrique à environ 5 o/o N^2O^5 (5 o/o N^2O^5 -95 o/o $NO^2.OH$).	210
Acide nitrique à 100 o/o	200
Acide nitrique à environ 95 o/o	190

Ceci correspond aux conditions de nitration et de stabilisation indiquées plus haut.

Comme dernier exemple, nous citerons le cas de la nitration du toluène. La production de la tolite ou trinitrotoluène exige des bains de nitration à très faible teneur en eau, et même à teneur négative (mélanges d'oléum sulfurique et d'acide nitrique à 100 o/o). Dans ces bains la plus grande partie de l'acide nitrique est déshydraté sous la forme N^2O^5 , qui joue ainsi dans ces nitrations le rôle prépondérant.

RÉSUMÉ

Nous avons étudié par l'effet Raman les mélanges nitrants $\text{NO}^3\text{H}.\text{SO}^4\text{H}^2.\text{H}^2\text{O}$, dans le domaine des faibles concentrations en eau, et aussi l'acide nitrique aux diverses concentrations.

L'examen des spectres montre que l'acide nitrique à 100 o/o est en petite partie dissocié en son anhydride N^2O^5 . Celui-ci se caractérise spectralement par deux fréquences propres : $\Delta\nu = 1\,050\text{ cm.}^{-1}$ et $\Delta\nu = 1\,400\text{ cm.}^{-1}$, la dernière donne lieu à une raie fine et intense. Nous avons ainsi été conduit à étudier l'anhydride nitrique N^2O^5 . Nous trouvons que ce corps a la même structure quand il est dissous dans l'acide nitrique, ou l'acide sulfurique ou leurs mélanges, et aussi quand il est à l'état de cristal. Il semble qu'il existe alors sous forme polymérisée. Les fréquences Raman sont : $1\,050\text{ cm.}^{-1}$, $1\,400\text{ cm.}^{-1}$ et peut-être en outre $1\,100\text{ cm.}^{-1}$ (très faible). Au contraire, dissous dans CCl^4 , CHCl^3 , POCl^3 ainsi qu'à l'état gazeux il présente les mêmes caractères spectraux mais différents des précédents (fréquences Raman : 880, 1 240, 1 333). Ces fréquences caractérisent N^2O^5 à l'état monomoléculaire.

On montre que dans les mélanges sulfonitriques à faible teneur en eau, l'acide nitrique est selon les concentrations, en tout ou en partie déshydraté en N^2O^5 dont les raies Raman sont $1\,050$ et $1\,400\text{ cm.}^{-1}$. D'une manière générale les spectres de ces mélanges sont la superposition des spectres des molécules $\text{NO}^2 - \text{OH}$, N^2O^5 et SO^4H^2 plus ou moins hydraté.

On a étudié l'acide sulfurique et les oléums sulfuriques. On montre l'existence du composé $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$, acide pyrosulfu-

rique, dont le spectre est complètement différent de celui des molécules SO^4H^2 et SO^3 . Les oléums dits à moins de 45 o/o de « SO^3 libre » sont constitués par les molécules SO^4H^2 et $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$, ceux qui contiennent plus de 45 o/o de « SO^3 libre », par les molécules $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ et SO^3 , à l'exclusion de molécules SO^4H^2 .

Les mélanges d'oléum sulfurique et d'acide nitrique présentent les caractères suivants :

1° Les quantités d'acide nitrique déshydraté qu'ils contiennent sont très importantes. Par exemple, dans le mélange 60 parties d'oléum à « 60 o/o SO^3 libre » et 40 parties NO^3H à 100 o/o, tout l'acide nitrique est sous la forme N^2O^5 .

2° L'examen des spectres permet de conclure à l'existence de combinaisons entre SO^3 et N^2O^5 . D'ailleurs certains de ces mélanges sont cristallisés en dessous de 100°, et n'émettent aucune vapeur à la différence des mélanges ordinaires.

Les caractères spectraux de la combinaison sont toujours accompagnés des raies de la molécule $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$. La combinaison sulfonitrique n'existe donc qu'au sein d'un mélange sulfonitrique contenant de l'acide pyrosulfurique. On constate le fait curieux suivant : le spectre d'un mélange de NO^3H à 100 o/o et d'oléum à 35 o/o de « SO^3 libre » présente les raies de la combinaison. On en déduit que l'acide nitrique est d'abord déshydraté, puis que N^2O^5 peut s'emparer d'une partie du SO^3 des molécules $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ de l'oléum à 35 o/o pour se combiner avec lui. On attribue à la combinaison une formule du type $\text{N}^2\text{O}^5(\text{SO}^3)^n$.

Mesures du facteur de dépolarisation de certaines raies.

— Dans tout le domaine d'existence de N^2O^5 dans les mélanges SO^4H^2 — NO^3H — H^2O , la raie 1400 cm.^{-1} de N^2O^5 possède un facteur de dépolarisation constant : $\rho = 0,20$.

Le facteur de dépolarisation de la fréquence 1300 cm.^{-1} de l'acide nitrique NO^2 — OH est le même, qu'il soit mesuré sur les spectres d'acide nitrique à 100 o/o, à 75 o/o ou également sur les spectres des mélanges sulfonitriques dans les-

quels subsistent des molécules $\text{NO}^2.\text{OH}$ non déshydratées. Ce facteur est égal à 0,34.

Le facteur de dépolarisation de la raie 1050 cm.^{-1} de l'ion NO^{3-} a été également mesuré sur une série d'acides nitriques de concentrations comprises entre 10 0/0 et 60 0/0. Il semble qu'il croît légèrement en même temps que la concentration ($\rho = 0,20$ pour l'acide à 10 0/0 et 20 0/0, $\rho = 0,25$ pour l'acide à 60 0/0).

Analyses quantitatives par effet Raman. — 1° On a déterminé en fonction des concentrations en NO^3H , SO^4H^2 , H^2O la quantité d'acide nitrique déshydraté contenue dans 100 g. de mélange. La raie dont on a suivi les variations d'intensité d'émission est : 1400 cm.^{-1} de N^2O^5 . On a adopté comme système de représentation le triangle rectangle ayant à ses sommets : NO^3H , SO^4H^2 , H^2O , dans ce système sont tracées les lignes de niveau de la surface des quantités de N^2O^5 contenu dans 100 g. de mélange. Sur le diagramme sont tracées également les lignes de niveau de la surface des quantités d'acide nitrique non déshydraté $\text{NO}^2 - \text{OH}$ qui subsistent dans 100 g. de mélange. On constate que ces dernières sont des droites parallèles au côté $\text{NO}^3\text{H} - \text{H}^2\text{O}$ du triangle. En outre, étant donnée une série de mélanges à taux constant de NO^3H ; la quantité de N^2O^5 contenue dans 100 g. de chaque mélange décroît linéairement avec le pour cent d'eau du mélange.

Enfin, on connaît pour un mélange quelconque, la quantité de $\text{NO}^2.\text{OH}$ et de N^2O^5 qu'il contient. On peut ainsi tracer dans le diagramme triangulaire les lignes lieux des mélanges pour lesquels le rapport de ces deux quantités a une valeur constante. On constate que ces lignes ont absolument la même allure que les lignes de mélanges donnant lieu à des cotons poudres de taux d'azote constant.

Il semble donc que le *taux réel* ($\geq 100\text{ 0/0}$) de l'acide nitrique dans le mélange sulfonitrique soit le facteur prédominant de la nitration. Avec une bonne approximation on peut

faire correspondre (pour des conditions bien définies de la nitration et de la stabilisation) les valeurs de ce taux et le volume de NO pour 1 g. de coton-poudre.

2° Par des mesures analogues d'intensité d'émission de la raie 1050 cm.^{-1} de l'ion NO_3^- on a déterminé les quantités d'acide nitrique ionisé contenues dans 100 g. d'acide en fonction de la concentration de l'acide nitrique. De ces valeurs on déduit celle du coefficient d'ionisation de l'acide nitrique. Nous trouvons que l'acide nitrique est totalement ionisé jusqu'à une concentration voisine de 20 o/o. A partir de 20 o/o le coefficient d'ionisation décroît rapidement alors que croît la concentration. On a tracé la courbe des coefficients d'ionisation en fonction de la concentration et on la compare à celle qui a été obtenue par les mesures de conductibilité.

BIBLIOGRAPHIE

1. SAPOJENIKOW. — *Z. Physik. Chem.*, **49** (1904), 697 et **51** 609 (1905) et **53** (1905), 225.
2. PASCAL et GARNIER. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **25** (1919), 142 et [4], **27** (1920), 8. *Ann. Chim. et Phys.*, [9], **15** (1921), 253.
3. PASCAL, GARNIER et LABOURRASSE — *Bull. Soc. Chim.*, **26** (1921), 701.
4. MAC DAVID. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **41 T** (1922), 246.
5. BERL et SAMTLEBEN. — *Z. Angew. Chem.*, **35** (1922), 201.
6. CARPENTER et BABOR. — *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, **16** (1924), 111.
7. HOLMES. — *J. Ind. Eng. Chem.*, **12** (1920), 781.
8. CARPENTER et LEHRMAN. — *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, **27** (1925), 35.
9. RHODES et HODGE. — *Ind. Eng. Chemistry*, **21** (1929), 142.
10. HOLMES, HUTCHINSON et BARTON ZURER. — *Ind. Eng. Chemistry*, **23** (1931), 1102.
11. MARVIN GOSTER et J. O'CALAGHAB. — *Ind. Eng. Chemistry*, **24** (1932), 1146.
12. SCHÆFFER. — *Z. anorg. Chem.*, **97** (1916), 285 et **98** (1916), 77.
13. DADIEU, KOHLRAUSCH. — *Naturwissenschaften*, **25** (1931), 5637.
14. MÉDARD-VOLKRINGER. — *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 833 et MÉDARD. — Rapport du Laboratoire central des Poudres, 1933.
15. DADIEU et KOHLRAUSCH. — *Naturwissenschaften*, **19** (1931), 690.
16. BRUNETTI et OLLANO. — *Nuovo Cimento* [6], **12**, (1930) 522 et [8], **13** (1931), 169.
17. GANESAN et THATTE. — *Phil. Mag.*, **14** (1932), 1070.
18. OLLANO. — *Nuovo-Cimento*, **8** (1932), 264.
19. MÉDARD et PETITPAS. — *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), 88.
20. DA SILVEIRA. — *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 1035.
21. BAUER, MAGAT et SILVEIRA. — *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 313.
22. OLLANO et FRONGIA. — *Nuovo Cimento* [10], (1933), 306.
23. MÉDARD et TH PETITPAS. — *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 1221.
24. GRASSMAN. — *Naturwissenschaften*, **20** (1932), 560.
25. DADIEU-JELE et KOHLRAUSCH. — *Monatsh.*, **58** (1931), 428.
26. GANESAN et THATTE — *Phil. Mag.*, **14** (1932), 1070.
27. MÉDARD et ALQUIER. — *J. Chim. Phys.*, **32** (1935), 63.

28. CABANNES et ROUSSET. — *Ann. de Phys.*, **19** (1933), 229.
29. ANGUS et LECKIE. — *Proc. Roy. Soc. London*, **149** (1935), 327.
30. SUSZ et BRINER. — *Helv. Chim. Acta*, **18** (1935), 378.
31. J. CHEDIN. — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 1397.
32. MÉDARD. — *C. R. Ac. Sc.*, **199** (1934), 1615.
33. W. KUNSTER et S. MUNCH. — *Z. Anorg. Chem.*, **43** (1905), 353.
34. J. CHEDIN. — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935), 552 et J. CHEDIN et J. CIEUTAT-PRADIER, **203** (1936), 722.
35. SANNIE, LAMY et POREMSKI. — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 1042.
36. P. WALDEN. — *Z. anorg. Chem.*, **68** (1910), 314.
37. WARBURG et LEITHAUSER. — *Ann. der Phys.* [4], **28** (1909), 317 et [4], **23** (1907), 225.
38. F. DANIELS. — *J. Am. Chem.*, **47** (1925), 2856.
39. HETTNER, POHLMAN et SCHUMACHER. — *Naturwissenschaften*, **21** (1933), 884.
40. RUSS et POKORNI. — *Monasth.*, **34** (1913), 1040.
41. NISI. — *Jap. j. Physics*, **5** (1929), 119.
42. TAYLOR. — *Trans. Faraday Soc.* (1929), 830.
43. BELL et FREDERICKSON. — *Phys. Rev.*, **37** (1931), 1562.
44. WOODWARD. — *Phys. Z.*, **32** (1931), 212 et **32** (1931), 777.
45. MÉDARD. — *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1923), 582.
46. BELL et JEPPESEN. — *J. Chem. Phys.*, **3** (1935), 245.
47. WOODWARD et HORNER. — *Proc. Roy. Soc. London* (A), **144**, (1934), 129.
48. E. BRINER, HEKSTRA et SUSZ. — *Helv. Chim. Acta*, **18** (1935), 693.
49. N. GOPALA PAI. — *Phil. Mag.*, **20** (1935), 616.
50. J. CHEDIN. — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935), 724.
51. BAGAVANTHAM. — *Indian J. Physics*, **5** (1930), 49.
52. A. PICTET et KARL. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **3** (1908), 1114.
53. J. CHEDIN. — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 220.
54. MANNEBACK. — *Z. Physic.*, **62** (1930), 224.
55. J. CABANNES. — *Ann. de Phys.*, **18** (1932), 285.
56. C. PLACZEK. — *Z. Physic.* (1931).
57. FABRY-BUISSON. — *J. de Phys.*, **3** (1913) 197 et *Rev. Opt.*, **3** (1934), 24.
58. DAURE. — *Ann. de Phys.*, **12** (1929), 375.
59. BALDET. — *Astron.*, **38** (1924), 383.
60. BHAGAVANTHAM. — *Indian J. Phys.*, **7** (1932), 79.
61. SIMONS. — *Soc. Sci. Fennica, Commentationes*, **6** (1932), f. 13.
62. J. CHEDIN. — *C. R. Ac.*, **202** (1936), 1067 et **203** (1936), 722 et **203** (1936), 1509.
63. RAO. — *Proc. Roy. Soc. London* (A), **127** (1930), 279.
64. KOHLBRAUSCH et GROTRIAN. — *Pogg. Ann.*, **154** (1874), 1 et 215.
65. LUNGE. — *J. Am. Chem. Soc.*, **23** (1901), 527.
66. P. DEMOUGIN. — *Mém. Poudres*, **23** (1928-1929), 262.
67. C. COSTENAU. — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 1432.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	1
PRÉLIMINAIRES. — I. Analyse des travaux antérieurs . .	4
II. Appareillage	7
III. Purifications.	8

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — Spectres Raman de l'acide nitrique.	12
CHAPITRE II. — Étude par l'effet Raman de l'anhydride nitrique N ² O ⁵	18
CHAPITRE III. — Spectres Raman de l'acide sulfurique et des oléums.	25
CHAPITRE IV. — Spectres des mélanges d'acide nitrique et d'oléum sulfurique	31
CHAPITRE V. — Vue générale sur les spectres Raman de l'ensemble des mélanges sulfonitriques.	40

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — Généralités sur l'analyse quantitative par l'effet Raman et sur la mesure de la dépolarisation des raies. Principes et méthodes. Appareillages	45
CHAPITRE II. — A) Exposé des résultats des mesures de dépolarisation. Mélanges sulfonitriques et acides nitriques aux diverses concentrations	56
B) Résultats des analyses quantitatives par l'effet Raman :	
Coefficient d'ionisation de l'acide nitrique. . . .	58
Analyse appliquée aux mélanges sulfonitriques .	60
DISCUSSION DES RÉSULTATS.	66
RÉSUMÉ	72
BIBLIOGRAPHIE	76
TABLE DES MATIÈRES	79

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Les vibrations moléculaires en relation
avec les éléments de symétrie de la molécule.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 février 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

